

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie

minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur D. Monnier

Professeur W. Haerdi

---

**ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ETHANOL  
SUR ELECTRODE DE PLATINE PLATINEE  
APPLICATIONS ANALYTIQUES**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Michel MARTIN  
de Froideville (Vaud) et Annecy (France)

Thèse No 1875

Clausthal-Zellerfeld  
Böneck-Druck

1978



Digitized by the Internet Archive  
in 2026





UNIVERSITE DE GENEVE  
Département de Chimie  
minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES  
Professeur D. Monnier  
Professeur W. Haerdi

---

**ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ETHANOL  
SUR ELECTRODE DE PLATINE PLATINEE  
APPLICATIONS ANALYTIQUES**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Michel MARTIN  
de Froideville (Vaud) et Annecy (France)

Thèse No 1875

Clausthal-Zellerfeld  
Böneck-Druck

1978



La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs D. MONNIER, professeur  
honoraire et directeur de thèse, W. HAERDI, professeur  
ordinaire (Dpt de chimie minérale et analytique) et  
P. LERCH, professeur (EPF Lausanne)

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les  
propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 29 juin 1978

Le Doyen :

Thèse

1875

B. Levrat

Bernard LEVRAT

Ce travail a été effectué au laboratoire de l'alcoolémie sanguine , à l'Institut de Chimie Analytique , Minérale et Appliquée, sous la direction du Professeur Denys MONNIER.

J'exprimerai ici toute ma reconnaissance au Professeur Denys MONNIER pour son dynamisme , ses encouragements et conseils tout au long de ce travail.

Je remercie aussi vivement le Professeur Werner HAERDI , Directeur du département de Chimie Analytique, Minérale et Appliquée qui a permis l'accomplissement de ce travail dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier le Docteur Michel PELLETIER pour ses conseils et son amicale disponibilité.

Un grand merci enfin à toute l'équipe du Département.



TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

- I MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE  
ELECTROCHIMIQUE DE L'ETHANOL.
- I-1. INTRODUCTION
- I-2. APPAREILLAGE
- I-3. CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL. INFLUENCE  
DES DIFFERENTS PARAMETRES.
- I-3.1. Choix de l'électrolyte
- I-3.1.1. Variation du courant maximum  $I_p$  avec le pH
- I-3.1.2. Variation de  $I_p$  avec le pH, la concentration  
en sulfate total étant maintenue constante.
- I-3.1.3. Variation de  $I_p$  avec les concentrations des  
différentes espèces de sulfates en solution.
- I-3.1.4. Détermination de la concentration optimum  
de sulfate total.
- I-3.1.5. Conclusion
- I-3.2. Choix du potentiel de prépolarisation
- I-3.3. Choix de la vitesse de balayage
- I-3.3.1. Critères de choix
- I-3.3.2. Partie expérimentale
- I-3.4. Choix du temps  $T_e$  de prépolarisation

- I-3.5. Influence de la température
- I-3.6. Conditions de travail adoptées
- I-4. MODE OPERATOIRE. CARACTERISTIQUES DE L'ELECTRODE
- I-4.1. Mode opératoire
- I-4.2. Précision. Limite de détection et de dosage
- I-4.2.1. Précision
- I-4.2.2. Limite de détection
- I-4.3. Activité de l'électrode
- I-4.4. Détermination de la surface active
- I-4.5. Interférences possibles à l'électrode
- I-4.6. Conclusion
- I-5. APPLICATIONS
- I-5.1. Dosage de l'éthanol dans l'haleine
- I-5.1.1. Appareillage
- I-5.1.2. Mode opératoire. Résultats
- I-5.2. Séparation de l'éthanol en vue de son dosage  
(cas des solutions aqueuses et du sang)
- I-5.2.1. Introduction
- I-5.2.2. Appareillage. Technique d'extraction.
- I-5.2.3. Résultats
- I-5.2.4. Applications
- I-6. CONCLUSION

## DEUXIEME PARTIE

### II ASPECT THEORIQUE DU DOSAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ETHANOL

#### II-1. NATURE DU PIC DE COURANT OBTENU LORS DE L'ANALYSE

##### II-1.1. Nature faradaïque

##### II-1.1.1. Appareillage et technique

##### II-1.1.2. Résultats. Interprétation

##### II-1.2. Phénomènes d'adsorption liés au pic de courant

##### II-1.2.1. Voltamétrie cyclique

##### II-1.2.2. Variation de $I_p$ avec le temps de prépolarisation

##### II-1.2.3. Variation de $I_p$ avec la vitesse de balayage $v$

#### II-2 ETUDE DES PRODUITS D'OXYDATION

##### II-2.1. Conditions de travail

##### II-2.2. Résultats

##### II-2.3. Conclusions

#### II-3. COMPARAISON DU COMPORTEMENT A L'ELECTRODE DE L'ETHANOL ET DE L'ETHANAL

##### II-3.1. Comparaison en voltamétrie

##### II-3.2. Détermination des valeurs de $\alpha_n$ relatives au pic de courant

##### II-3.2.1. Méthode utilisant des vitesses de balayage variables

##### II-3.2.2. Droites de Tafel

##### II-3.3. Conclusion

- II-4.        OBSERVATIONS SUR NOTRE TECHNIQUE D'ANALYSE
- II-4.1.    Effet du balayage de potentiel préalable
- II-4.2.    Adsorption de l'éthanol pendant la prépolarisation
- II-5.       ETUDE EN CIRCUIT OUVERT
- II-5.1.    Evolution du potentiel en circuit ouvert
- II-5.1.1.  Aspects des courbes potentiel-temps
- II-5.1.2.  Influence du conditionnement de l'électrode
- II-5.2.    Variation du palier
- II-5.2.1.  Variation avec la concentration d'éthanol
- II-5.2.2.  Variation avec la température des solutions d'éthanol
- II-5.2.3.  Variation avec t
- II-5.3.    Interprétation des résultats précédents
- II-5.3.1.  Importance du conditionnement
- II-5.3.2.  Choix du potentiel de prépolarisation
- II-5.3.3.  Nature du palier  $\tau$ . Interprétations
- II-6.       PHENOMENES D'ADSORPTION A L'ELECTRODE
- II-6.1.    Conditions de travail
- II-6.2.    Adsorption de l'oxygène. Oxydation du platine
- II-6.3.    Adsorption de l'hydrogène
- II-6.4.    Adsorption des sulfates
- II-6.5.    Adsorption de l'éthanol et de l'éthanal
- II-7.       MECANISME REACTIONNEL PROPOSE

#### CONCLUSION GENERALE

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

# LISTE DES SYMBOLES

|                  |                                                                                                                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C                | Concentration de l'éthanol dans la solution,<br>M ou o/oo (g/Kg)                                                                                          |
| cv               | Coefficient de variation associé à une mesure (%)                                                                                                         |
| cv <sub>m</sub>  | Coefficient de variation associé à une moyenne de mesures %                                                                                               |
| D                | Coefficient de diffusion de l'espèce électrochimique<br>(cm <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> )                                                               |
| E                | Potentiel imposé à l'électrode (donné par rapport à<br>l'électrode de référence au sulfate mercurieux avec<br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturé) (mV) |
| E <sub>p</sub>   | Potentiel du pic obtenu en voltamétrie (mV)                                                                                                               |
| E <sub>p/2</sub> | Valeur du potentiel à mi-hauteur du pic obtenu<br>en voltamétrie (mV)                                                                                     |
| F                | Constante de Faraday (Cb)                                                                                                                                 |
| i                | Courant mesuré au potentiel E (A)                                                                                                                         |
| I <sub>p</sub>   | Courant maximum du pic enregistré en voltamétrie (A)                                                                                                      |
| Δi <sub>c</sub>  | Composante du courant capacitif (A)                                                                                                                       |
| Δi <sub>F</sub>  | Composante du courant faradaique (A)                                                                                                                      |
| n <sub>a</sub>   | Nombre d'électrons échangés au cours de l'étape<br>déterminante de vitesse                                                                                |
| n                | Nombre global d'électrons échangés au cours d'une<br>réaction Ox-Red                                                                                      |
| Q                | Quantité d'électricité utilisée pour l'oxydation<br>de l'espèce électrochimique (Cb)                                                                      |

|          |                                                                                                                                         |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $S$      | Déviatiôn standard associée à une mesure                                                                                                |
| $S_m$    | Déviatiôn standard associée à une moyenne de mesures                                                                                    |
| $t$      | Temps (S)                                                                                                                               |
| $t_e$    | Durée de l'adsorptiôn au potentiel $V_e$ ( minute )                                                                                     |
| $T$      | Température des solutions ( $^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$ )                                                                  |
| $t_{mf}$ | Temps pendant lequel le potentiel est maintenu au<br>sommet de la rampe de potentiel, à + 650 mV, avant<br>d'ouvrir le circuit (minute) |
| $V_e$    | Potentiel où l'adsorptiôn de l'espèce électrochimique<br>est maximum (mV)                                                               |
| $v$      | Vitesse de balayage linéaire de l'échelle de potentiel<br>( $\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$ )                                           |
| $\alpha$ | Coefficient de transfert de charge                                                                                                      |
| $\phi$   | Angle de phase des composantes du courant (degré)                                                                                       |
| $\tau$   | Durée du palier dans les courbes potentiel-temps (S)                                                                                    |

#### VALEUR DES CONSTANTES

|               |                                                                                                                       |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{pK}_e$ | logarithme de l'inverse du produit ionique de l'eau (14)                                                              |
| $\text{pK}_1$ | logarithme de l'inverse de la première constante de<br>dissociation de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{pK}_1 = - 2,01$ |
| $\text{pK}_2$ | logarithme de l'inverse de la deuxième constante de<br>dissociation de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{pK}_2 = 1,9$    |

F      Constante de Faraday = 96491 Cb

R      8,3 Joules/degré.mole

Electrode de référence :

Electrode au sulfate mercurieux avec  $K_2SO_4$  saturé.

Son potentiel à 25°C mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène est + 656 mV.

## I. PREMIERE PARTIE

Dans cette première partie nous allons mettre au point et utiliser une électrode de platine platinée dans un but analytique strictement, pour le dosage de l'éthanol dans des solutions aqueuses et dans l'haleine.

### I-1. INTRODUCTION

Le comportement de l'éthanol sur électrode de platine a déjà fait l'objet de nombreuses recherches; celles-ci se sont développées plus activement depuis une dizaine d'années grâce à l'intérêt porté aux phénomènes d'adsorption des molécules organiques. Le livre de B. DAMASKIN, O. PETRII et V. PATRAKOV (1) est une synthèse de presque toute la bibliographie et l'état de ces recherches jusqu'en 1970. Celles-ci ne semblent pas avoir été faites dans un but analytique, par contre ces dernières années plusieurs brevets ont été déposés (2,3) mais n'ont pas semble-t-il, réussi à s'imposer par leurs qualités analytiques et leur aspect pratique.

La définition des potentiels de travail en voltamétrie, la nature et la concentration de l'électrolyte employé ... sont variables d'un chercheur à l'autre : cependant la plupart travaillent avec des solutions d'éthanol relativement concentrées, par exemple R.A. RIGHTMIRE (4) avec des solu-

tions de 1 à 5 % d'éthanol dans  $H_2SO_4$  0,5 M ; PODOVCHENKO (5) avec des solutions 0,5 M d'éthanol dans  $H_2SO_4$  0,5 M ; (6) A.R. BLAKE étudie aussi l'oxydation de l'éthanol 0,1 M dans le même milieu ; C. LIANG et T.C. FRANKLIN utilise  $H_2SO_4$  1 M et NaOH 2 M (7) ...

Nombreuses sont donc les possibilités pour étudier ces phénomènes. Il faut remarquer que dans les quelques références citées plus haut, les concentrations de l'éthanol sont importantes et permettent de saturer rapidement l'électrode. Le temps de contact électrode-solution n'intervient pas et l'on peut suivre l'apparition et l'évolution des produits d'oxydation à l'aide des méthodes chimiques classiques telles que la chromatographie en phase gazeuse et la colorimétrie (5) .

Dans les conditions où nous travaillons (faibles concentrations d'éthanol, de l'ordre de  $10^{-4}$  M ) il devient quasiment impossible de vérifier par les méthodes classiques les mécanismes de réaction. Malgré ces difficultés plusieurs méthodes d'analyses électrochimiques se sont développées.

Un groupe de chercheur H.W. BAY, H.F. BLURTON, H.C. LIEB et H.G. OSWIN (8) ont mis au point un appareil permettant un dosage de l'éthanol dans l'haleine par une oxydation électrochimique de l'éthanol contenu dans un échantillon d'haleine de 200 ml, sur une électrode du type "teflon-bonded platinum diffusion electrode", maintenue à un potentiel contrôlé entre 0,9 et 1,5 V. par rapport à une électrode à hydrogène. Le courant de diffusion limite obtenu, stable dès 6 secondes, est proportionnel à la pression partielle de l'éthanol dans l'haleine.

M. MARSCHALL et Mc. NEVIN (9) ont proposé une méthode pour l'estimation du méthanol et de l'éthanol dans la salive. Ils effectuent une prépolarisation de 2 minutes au potentiel  $-0,6\text{ V}$  par rapport à une électrode de référence au calomel, suivi d'un balayage de potentiel de  $-0,6$  à  $+1,4\text{ V}$  dans de l'acide sulfurique  $1\text{ M}$ . Dans ces conditions, des alcoolémies supérieures à  $0,01\text{ o/oo}$  sont facilement détectées.

Cette dernière méthode a retenu notre attention : une simple électrode de platine et un appareillage classique permettant son utilisation. Nous avons donc cherché à la développer et proposer une explication des phénomènes à l'électrode.

## I-2. APPAREILLAGE

La cellule électrochimique, thermostatisée, comprend un bécher de  $20\text{ ml}$  où plonge une électrode de platine de surface géométrique  $0,48\text{ cm}^2$  et dont le platinage a été réalisé suivant la méthode Metrohm No. A 64 F en modifiant cependant le temps d'électrolyse pour faire varier l'épaisseur du dépôt de noir de platine et ainsi la surface utile de l'électrode.

La contre-électrode est un fil de platine.

L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux, avec  $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturé comme électrolyte. ( $E = + 656\text{ mV}$  par rapport à l'électrode d'hydrogène). Tous les potentiels cités ultérieurement seront mesurés par rapport à cette

électrode au sulfate.

Nous avons employé un potentiostat Tacussel type bi-PAD avec un générateur de rampes de tension branché extérieurement. Les variations du courant sont enregistrées sur enregistreur W+W Recorder 1100.

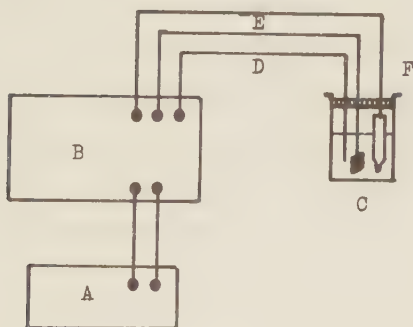


Schéma de l'appareillage

- A : Enregistreur
- B : Potentiostat, générateur de rampes.
- C : Cellule électrochimique
- D : Contre-électrode
- E : Electrode de travail
- F : Electrode de référence

### I-3. CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.

Pour le dosage de l'éthanol dans l'haleine, la méthode doit être très sensible et la réponse de l'électrode rapide et linéaire pour un intervalle de concentrations en éthanol allant approximativement de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  M.

La méthode d'analyse potentiostatique (consistant à maintenir un potentiel et lire le courant dès que l'équilibre

est atteint) ne donnant pas satisfaction pour ces concentrations nous avons retenu une méthode voltamétrique similaire à celle de M. MARSCHALL et Mc. NEVIN (9) avec une prépolarisation.

Les conditions de travail utilisées sont les suivantes :

- L'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique
- Nous effectuons une prépolarisation au potentiel  $E = -350$  mV pendant un temps  $T = 2$  minutes.
- Cette prépolarisation est suivie d'un balayage de potentiel de 1 Volt à la vitesse de 50 mV/sec dans le sens positif, soit de  $-350$  à  $+650$  mV.

On obtient dans ces conditions un pic de courant dont on mesure la valeur  $I_p$  par rapport au courant enregistré avec l'électrolyte seul.

Toutes ces conditions vont être discutées et justifiées dans la suite de ce chapitre.

### I-3.1. Choix de l'électrolyte.

Après plusieurs essais avec des électrolytes tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  ... notre choix s'est porté sur l'acide sulfurique. De tous ces électrolytes,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nous a permis d'obtenir les meilleures courbes : ligne de base la meilleure, sensibilité et linéarité maximum pour les concentrations d'éthanol étudiées. De plus, ce milieu a été utilisé par de nombreux auteurs pour des applications similaires à la notre, ce qui nous a permis d'avoir à disposition un maximum de renseignements.

### I-3.1.1. Variation du courant maximum $I_p$ avec le pH

Nous avons préparé des solutions d'acide sulfurique  $10^{-1}$  ;  $10^{-2}$  ;  $10^{-3}$  M. Leur pH a été mesuré et la méthode ci-dessus a été appliquée à des solutions contenant 0,040 o/oo d'éthanol. Nous avons exprimé les concentrations d'éthanol en o/oo, étant donné que notre méthode a pour but de déterminer l'alcoolémie d'un sujet. La figure 1 (A) donne la variation de l'intensité maximum  $I_p$  avec le pH. Comme nous pouvons le constater,  $I_p$  passe par un maximum pour une valeur du pH voisine de 1,5. Il faut noter que nous avons fait varier ici deux paramètres : la concentration en protons et celle en sulfate total. Nous allons dans l'expérience suivante tenter de connaître l'influence respective de ces deux paramètres.

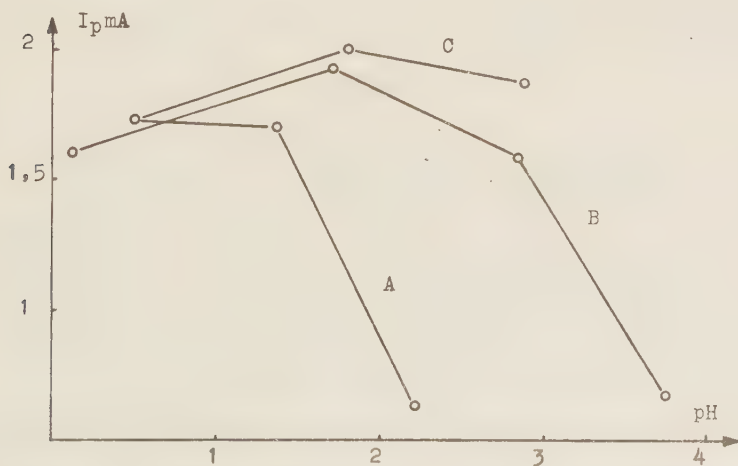


Figure 1 . Variation du pic de courant  $I_p$  avec le pH de l'électrolyte, pour une concentration constante d'éthanol  $C = 0,040$  o/oo . (A) : dilution d'acide sulfurique sans addition de sulfate, (B) :  $|\text{SO}_4|_t = 1$  M  
(C) :  $|\text{SO}_4|_t = 0,5$  M.

I-3.1.2. Variation de  $I_p$  avec le pH. La concentration en sulfate total  $(SO_4)_t$  étant maintenue constante.

Nous avons maintenu  $(SO_4)_t$  successivement à 0,5 et 1 M en ajoutant du sulfate de lithium et réalisé la même expérience que précédemment. Les courbes B et C de la figure 1 correspondant à des concentrations en sulfate total 1 et 0,5 M montrent bien tout l'intérêt d'utiliser une concentration déterminée de sulfate total. En effet, si l'on compare le maximum  $I_p$  obtenu au paragraphe précédent (courbe A) avec celui obtenu en maintenant  $(SO_4)_t = 0,5 \text{ M}$  (courbe C), nous obtenons environ 17 % d'intensité de courant pour une concentration d'éthanol identique. On remarquera aussi que ces conditions optimum sont réalisées pour un pH voisin de 1,80.

I-3.1.3. Variations de  $I_p$  avec les concentrations des différentes espèces de sulfate en solution.

La figure 2 nous montre les variations de concentrations de  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $H_2SO_4$  en fonction du pH, pour une concentration en sulfate total de 0,5 M. Ces concentrations ont été calculées selon l'équation suivante :

$$K_1 [H_2SO_4] = [H^+][HSO_4^-] \quad K_2 [HSO_4^-] = [H^+][SO_4^{2-}] \quad K_e [H^+][SO_4^{2-}] = [H_2SO_4] \quad K_1 K_2 K_e = 0$$

où  $C = 0,5 \text{ M}$   $pK_1 = -2,01$   $pK_2 = 1,9$  et  $pK_e = 14$  (10)

Reprenant les résultats de l'expérience décrite au paragraphe précédent et portant sur la figure 3 les variations du courant

$I_p$  correspondant aux concentrations d'éthanol 0,012 et 0,040 o/oo en fonction des concentrations des différentes espèces de sulfates dans l'électrolyte utilisé, déduites de la figure 2, on remarque alors sur cette nouvelle courbe que le maximum est obtenu pour des concentrations de sulfates comprises entre 0,2 et 0,3 M, ce qui correspond, si l'on se reporte à la figure 2 à une solution où  $(\text{HSO}_4^-) \simeq (\text{SO}_4^{--})$ . Le pH correspondant étant le  $\text{pK}_2$  soit  $\text{pH} = 1,90$

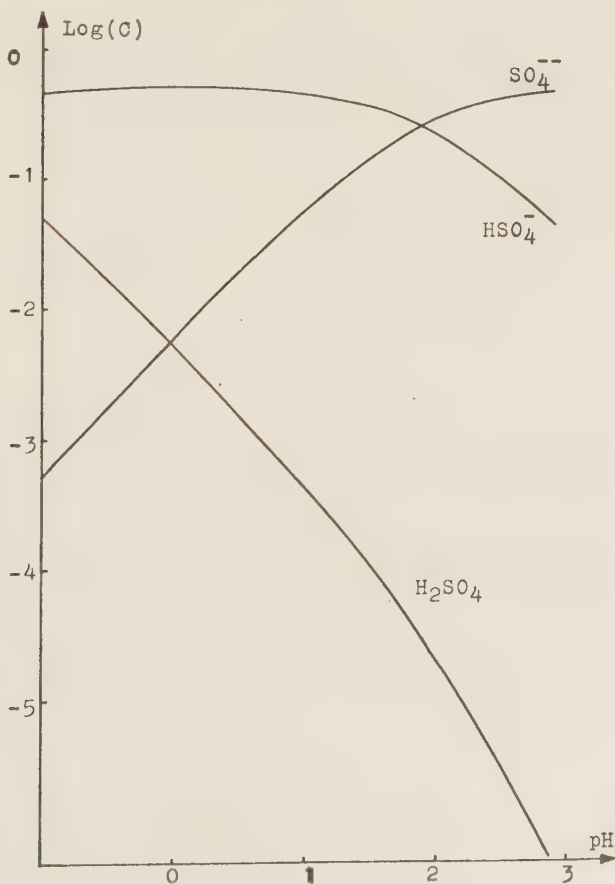


Figure 2. Variations des concentrations de  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec le pH, pour  $|\text{SO}_4|_t = 0,5 \text{ M}$ .

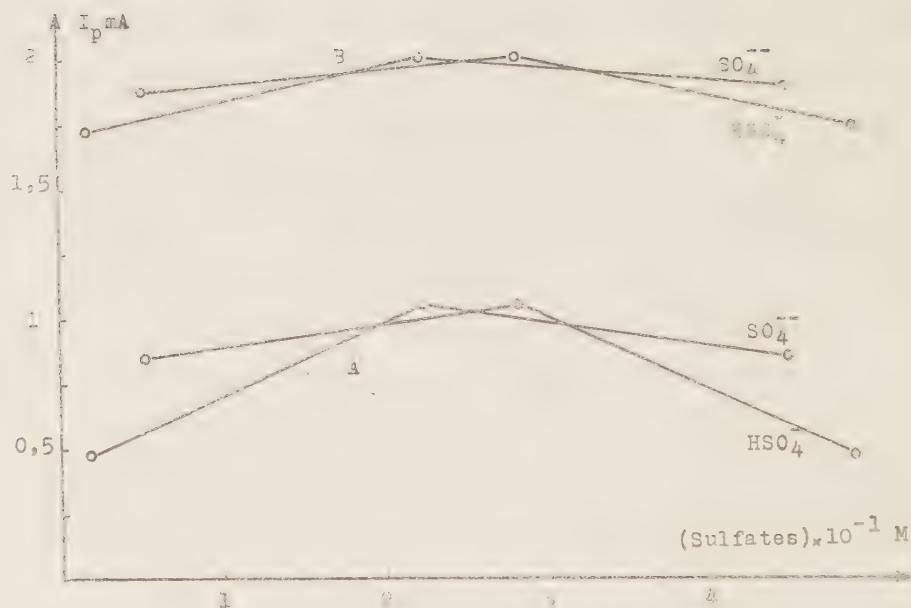


Figure 3. Variation du courant du pic  $I_p$  avec les concentrations de  $SO_4^{2-}$  et  $HSO_4^-$ , pour deux concentrations d'éthanol : (A) 0,012. (B) 0,040 o/o.

#### I-3.1.4. Détermination de la concentration en sulfate total

Nous faisons varier ici  $(SO_4)_t$  tout en maintenant le pH voisin de 1,90. Nous obtenons alors la courbe de la figure 4 où l'on peut noter une variation très rapide du courant pour des concentrations en sulfate inférieures à 0,25 M, puis le courant se stabilise dès 0,5 M, concentration que nous adopterons dans la suite de ce travail.

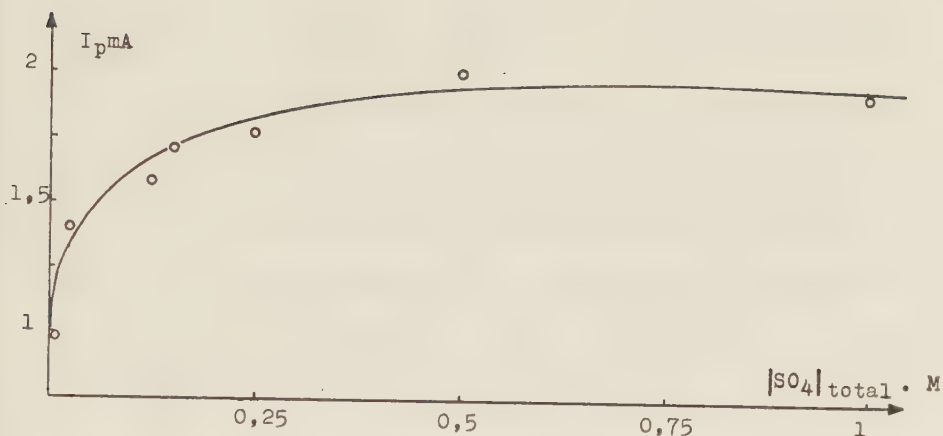


Figure 4. Variation du courant  $I_p$  avec  $[SO_4]_t$  pour  $[CH_3CH_2OH] = 0,040$  o/oo et  $pH = 1,90$ .

#### I-3.1.5. Conclusion.

Nous adopterons pour la suite du travail l'acide sulfurique comme électrolyte de base, à un pH de 1,90 et une concentration en sulfate total de 0,5 M. Pour commodité d'emploi, on préparera une solution d'électrolyte prête pour être rediluer 5 fois. Pour 100 ml de solution : 29,748 g de sulfate de lithium et 7 ml d'acide sulfurique 2,5 M.

### I-3.2. Choix du potentiel de prépolarisation.

Partant d'une solution d'éthanol 0.040 o/oo dans l'électrolyte que nous venons de définir ( solution d'acide sulfurique et de sulfate de lithium telle que la concentration en sulfate total soit égale à 0,5 M et le pH à 1,90 ) nous prépolarisons l'électrode de travail à un potentiel  $V_e$  par rapport à notre électrode de référence , pendant 2 minutes. Les courants du pic obtenu  $I_p$  sont alors portés sur la figure 5 , pour chaque potentiel de prépolarisation utilisé. Nous avons fait varier ce potentiel de -600 mV à -100mV.

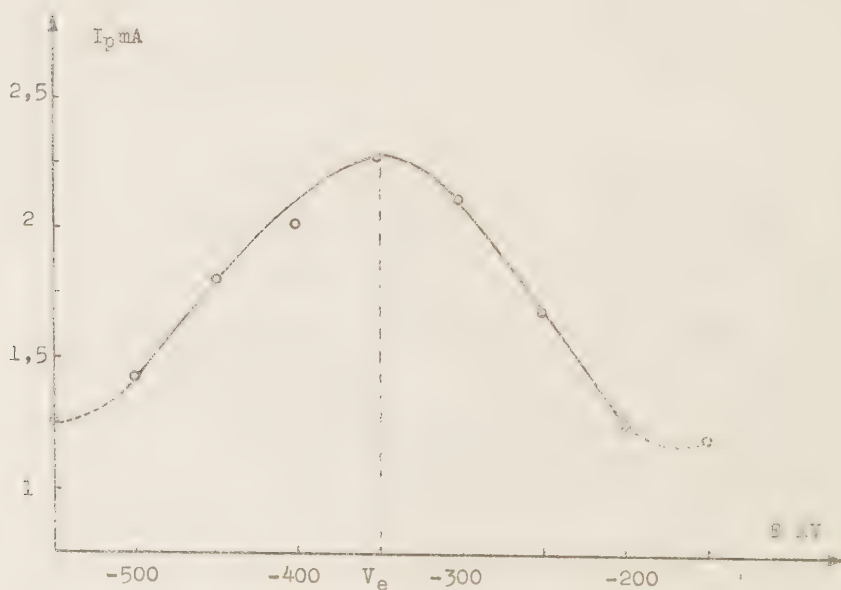


Figure 5.

. Recherche du potentiel optimum  $V_e$  de prépolarisation.

Nous obtenons une courbe en forme de cloche passant par un maximum pour le potentiel  $V_e = -350$  mV. Nous pouvons aussi remarquer que le pic de courant n'est plus défini pour des potentiels inférieurs à  $-500$  mV et supérieurs à  $-200$  mV. Ce potentiel optimum, déterminé empiriquement, sera adopté dans toute la suite du travail et justifié au point de vue théorique, au chapitre II-5. Nous pouvons simplement supposer qu'il s'agit là d'un potentiel optimum d'adsorption ou potentiel favorisant une réaction intermédiaire à l'électrode.

### I-3.3. Choix de la vitesse de balayage.

#### I-3.3.1. Critères de choix.

Selon les auteurs (11) et (12) la quantité d'électricité  $Q$ , due à l'oxydation d'une espèce organique électrosorbée est fonction de la vitesse de balayage  $= \frac{dV}{dt}$ . La courbe  $Q = f(v)$  montre une décroissance avec la vitesse de balayage, puis si les conditions d'oxydation sont favorables, un palier où la charge  $Q$  est indépendante de la vitesse de balayage. On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante :

- pour une vitesse lente, la réadsorption des espèces organiques de la solution se produit de telle façon que la charge mesurée correspond à la la quantité de produit adsorbé préalablement à la surface de l'électrode, augmentée de celle atteignant l'électrode et s'adsorbant au cours de la rampe de potentiel.

- A grandes vitesses de balayage, une partie des espèces adsorbées n'ont pas le temps de s'oxyder complètement et peuvent rester sur l'électrode ou être désorbées électrostatiquement.
- Dans la région du palier, ces deux effets n'interfèrent sûrement pas et une valeur de la charge  $Q$  peut être obtenue de façon significative.

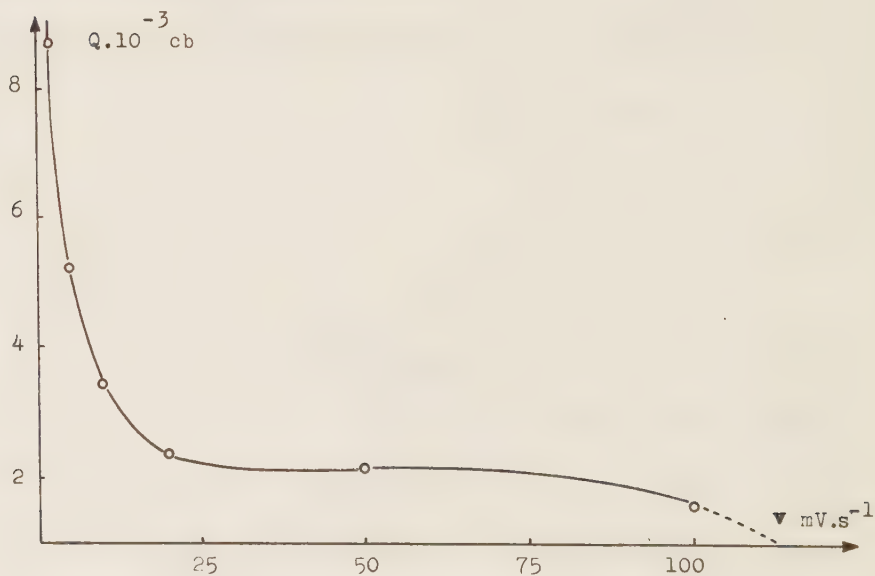


Figure 6. Variation de la Charge  $Q$  avec la vitesse de balayage.

- La partie supérieure de la courbe dépend de la vitesse d'oxydation de l'espèce adsorbée et de la concentration superficielle à l'électrode . Par contre, la branche inférieure est déterminée par la vitesse de réadsorption qui va dépendre en fait, de la cinétique d'adsorption, du coefficient de diffusion des particules qui s'adsorbent et de la concentration de la solution.

- En conclusion, la valeur de la vitesse de balayage  $v$  "intéressante" pour la compréhension des phénomènes, devra se situer sur le plateau de la courbe  $Q = f(v)$ .

#### I-3.3.2. Partie expérimentale.

Nous l'avons réalisée avec des solutions d'éthanol de concentrations comprises entre 0.003 et 0,040 o/oo. Après une prépolarisation de 2 minutes à - 350 mV, la rampe de potentiel est déclanchée avec différentes vitesses de balayage variant de -2 à 200 mV.s<sup>-1</sup>. Les valeurs  $Q$  correspondantes ont été déterminées en mesurant les surfaces comprises entre les courbes voltamétriques obtenues avec les solutions d'éthanol et celles obtenues avec l'électrolyte seul. Ces surfaces mesurées avec un planimètre sont alors multipliées par un coefficient déterminé avec la vitesse de déroulement du papier et la sensibilité du courant sur l'enregistreur. Nous obtenons ainsi les valeurs de  $Q$ .

Le palier décrit auparavant est atteint dès la vitesse de

balayage de  $30 \text{ mV.s}^{-1}$  (voir la figure 6).

La valeur de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  sera adoptée pour la suite du travail.

Elle est en effet bien centrée sur le palier obtenu, décrit au paragraphe précédent. Cette valeur présente plusieurs avantages pratiques supplémentaires :

- Les enregistreurs suivent **très** facilement les variations de courant si l'on effectue une voltamétrie à cette vitesse de balayage.
- La plus part des générateurs de rampes n'offrent le plus souvent que la possibilité  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  entre les positions 20 et  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### I-3.4. Choix du temps de prépolarisation $T_e$

Travaillant dans les conditions décrites précédemment, nous faisons varier le temps de contact électrode-solution de 1 à 60 minutes. Nous avons utilisé des solutions d'éthanol de concentration variant entre 0,002 et 0,040 o/oo. La figure 7 montre les variations du courant du pic  $I_p$  avec le temps de prépolarisation  $T_e$ , pour chaque concentration d'éthanol. Le courant  $I_p$  croît d'abord linéairement avec le temps  $T_e$  puis atteint un palier : ce courant maximum obtenu dès 15 minutes pour une concentration d'éthanol de 0,040 o/oo, mais au bout d'un temps supérieur à 30 minutes pour une concentration de 0,004 o/oo, est vraisemblablement le courant correspondant à la saturation de l'électrode avec l'espèce électro-sorbée. Pour notre dosage, il est évident que nous devons nous situer dans la région linéaire de ces courbes, donc à

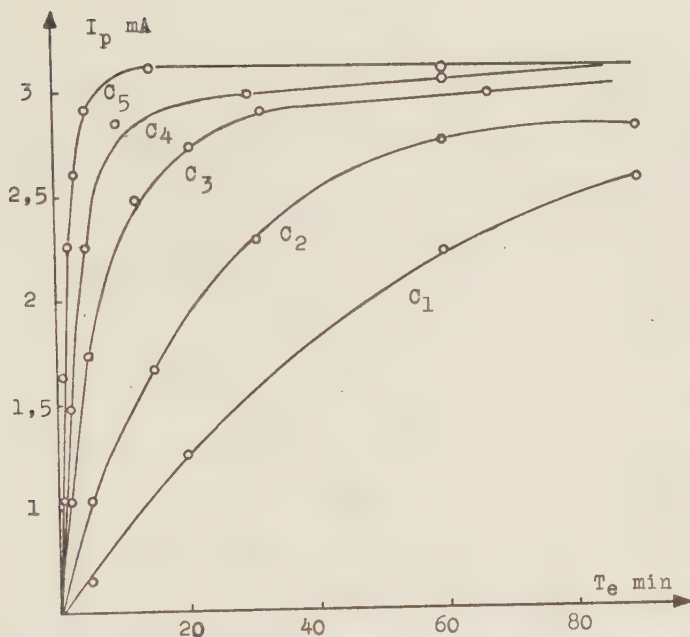


Figure 7. Variation de  $I_p$  avec le temps de prépolarisation pour différentes concentrations d'éthanol.  $C_1$  : 0,002  $C_2$  : 0,004  $C_3$  : 0,010  $C_4$  : 0,020  $C_5$  : 0,040 o/oo.

des temps  $T_e$  inférieurs à 4 minutes, ce qui à l'avantage de raccourcir la durée du dosage.

La figure 8 représente une courbe d'étalonnage pour des concentrations d'éthanol comprises entre 0,008 et 0,040 o/oo, le temps de prépolarisation variant lui même de 1 à 5 minutes. En ordonnées sont portés les courants maximum  $I_p$  en mA et en abscisse les concentrations en éthanol. Pour cet intervalle de concentration la linéarité est respectée pour des temps de prépolarisation de 1 et 2 minutes. Pour  $T_e = 3$  min. la linéarité

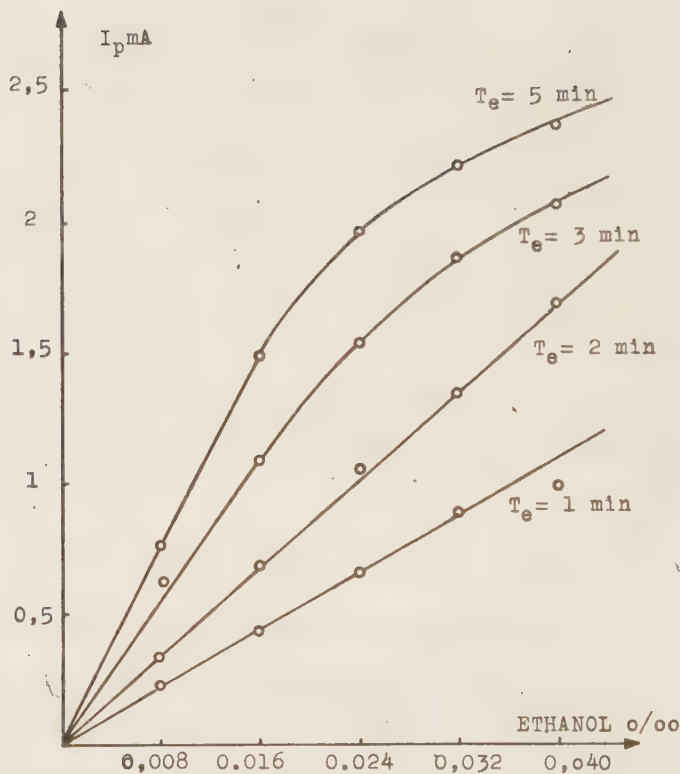


Figure 8. Courbes d'étalonnage pour différents temps de prépolarisation.

cesse dès la concentration de 0.024 g/100 et pour 5 minutes dès la concentration de 0.016 g/100, bien que les courants  $I_p$  soient environ 40 % plus élevés.

Au regard de ces résultats nous adopterons comme temps de prépolarisation ou temps de contact électrode-solution, au potentiel  $V_e = -350$  mV,  $T_e = 2$  minutes.

L'aspect des courbes obtenues (figure 7 ) nous permet de penser que l'étape déterminante de la réaction à l'électrode est un phénomène d'adsorption. Nous discuterons cet aspect théorique dans la deuxième partie.

### I-3.5. Influence de la température.

Nous avons étudié à 15°, 20°, 25° et 30° C l'évolution du courant du pic  $I_p$  correspondant à la même concentration d'éthanol 0,008 o/oo, dans les conditions suivantes :

- prépolarisation au potentiel - 350 mV pendant une durée variable de 1 à 180 minutes.
- Au bout du temps  $T_e$ , on effectue un balayage de potentiel de 1 Volt à la vitesse de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$

La figure 9 nous montre la variation de  $I_p$  avec la température.

- Dans la partie linéaire, soit pour  $T_e$  inférieur à 20 minutes on remarque que la pente des droites va en se redressant de plus en plus quand la température augmente.

- On peut remarquer aussi que le courant de saturation est atteint beaucoup plus rapidement à température élevée. Par exemple, à 10°C le palier est atteint au bout de 2 heures, alors qu'à 30°C il est atteint en moins d'une heure.

Etant donné l'application que nous nous sommes proposés, la température de 25°C convient très bien. Il est en effet commode de se rapprocher de la température ambiante, ainsi la

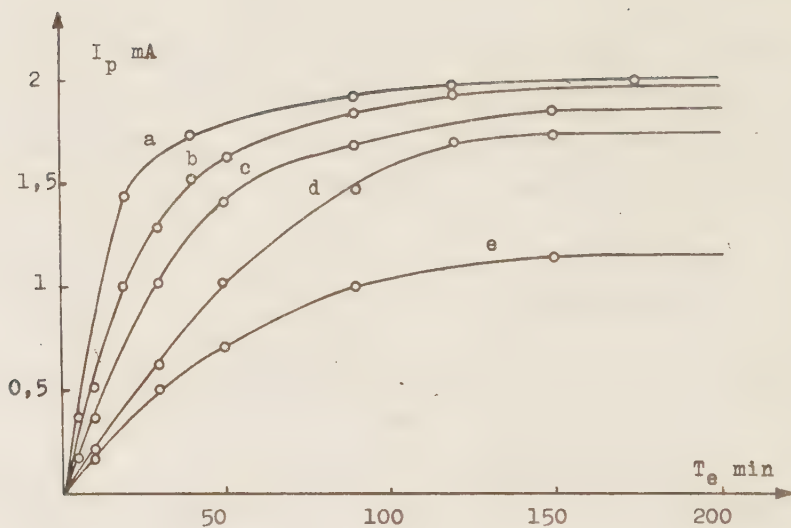


Figure 9. Variation de  $I_p$  avec le temps de prépolarisation, pour les températures suivantes : (a) 30°C, (b) 25°C, (c) 20°C, (d) 15°C, (e) 10°C.

$$|\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}| = 0,008 \text{ o/oo}$$

thermostatisation est plus rapide et on évitera l'évaporation de l'éthanol des solutions à analyser.

Nous thermostatiserons donc les solutions à analyser à une température de 25°C. Cette température est fixée à  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . La réaction à l'électrode est donc activée par une augmentation de température, mais on peut remarquer que le courant de saturation obtenu tend vers une limite différente pour chaque température. Sur la figure 9 on peut calculer que ce courant limite croît de 0,6 mA lorsque T varie de 10 à 15°C. Cette

variation n'est plus que de 0,03 mA si la température varie de 25 à 30°C. Ceci peut s'expliquer si l'on admet que la réaction déterminante est liée à un phénomène d'adsorption : dans ce cas, une élévation de température, bien qu'activant la réaction à l'électrode, va favoriser la désorption, donc finalement limiter la réaction globale.

### I-3.6. Conditions de travail adoptées.

Notre système d'analyse de l'alcool dans l'haleine comprendra donc un dispositif permettant de solubiliser l'éthanol d'un certain volume d'haleine à définir, dans l'électrolyte décrit au paragraphe 3.1. Il s'agit d'une solution de pH 1,90 contenant 59,496 g de sulfate de lithium et 70 ml d'acide sulfurique 0,5 M par litre.

On effectue d'abord une prépolarisation de l'électrode à - 350 mV pendant 2 minutes, suivi d'un balayage de potentiel de 1 V à la vitesse de 50 mV.sec<sup>-1</sup>

Nous espérons pouvoir ajuster le volume de l'haleine afin d'obtenir des solutions d'éthanol de concentrations comprises entre 0,004 et 0,040 o/oo. Dans ces conditions la variation de courant des pics obtenus est proportionnelle à la concentration de l'éthanol (voir les figures 8 et 10).

Les solutions sont thermostatisées à 25°C.

Il est important de noter que le dégazage des solutions est inutile. Cet aspect analytique est intéressant car il permet

une énorme simplification du dispositif d'analyse. Nous revenons sur le problème de l'influence de l'oxygène dissous, lors de l'explication des mécanismes d'oxydations à l'électrode, dans la seconde partie de ce travail.

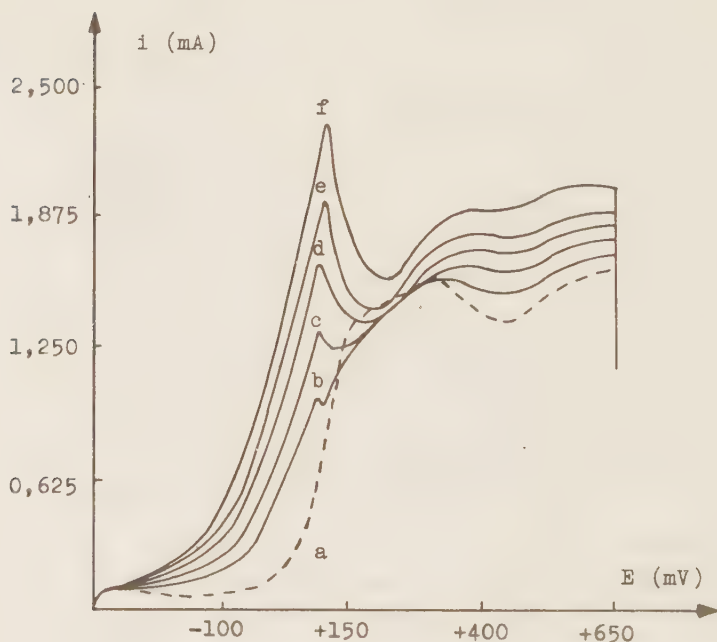


Figure 10.

Voltamogrammes effectués dans les conditions suivantes :

- Temps de prépolarisation  $T_e = 2$  minutes /  $V_e = -350$  mV
- Vitesse de balayage  $50 \text{ mV.S}^{-1}$
- Concentrations d'éthanol : (a) 0, (b) 0,008 , (c) 0,016  
(d) 0,024 , (e) 0,032 , (f) 0,040 o/oo.

#### I-4. MODE OPERATOIRE. CARACTERISTIQUES DE L'ELECTRODE.

##### I-4.1. Mode opératoire.

- Avant d'utiliser l'électrode, il est nécessaire de lui faire subir un prétraitement : On applique à l'électrode, plongée dans l'électrolyte, des potentiels cycliques variant entre - 350 mV et + 650 mV avec la même vitesse de balayage que pour l'analyse, soit  $50 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ . 15 minutes de ce prétraitement suffisent pour préparer l'électrode et obtenir des résultats reproductibles.
- La solution à analyser est alors placée dans la cellule . On effectue une rampe de potentiel de -350 à +650 mV et on ramène instantanément le potentiel à -350 mV. Le chronomètre est alors enclenché pour mesurer les temps d'adsorption.
- Au bout du temps désiré, 2 ou 3 minutes..., on effectue la même rampe de potentiel afin d'enregistrer le pic de courant dû à l'éthanol.

##### I-4.2. Précision. Limite de détection et de dosage.

###### I-4.2.1. Précision.

Nous avons placé l'électrode dans différentes solutions d'éthanol sans aucunes précautions particulières: entre chaque mesure les électrodes ont été sorties de la solution, le temps de changer ou rajouter de la solution à analyser.

Utilisant une solution d'éthanol 0,010 o/oo, sur une série de 10 mesures et pour une probabilité de 95 % les coefficients de variation cv sur la valeur moyenne sont les suivants :

- cv = 0,5 % si le temps de prépolarisation  $T_e = 2$  minutes
- cv = 1 % si  $T_e = 3$  minutes
- cv = 2 % si  $T_e = 5$  minutes

#### I-4.2.2. Limite de détection et de dosage.

La concentration de 0,0001 o/oo d'éthanol n'est pas décelable, par contre 0,0004 o/oo est facilement mesurable.

Sur une série de 10 analyses d'une solution d'éthanol à 0,0004 o/oo, nous avons obtenu les courants  $I_p$  suivants en  $\mu A$  et les alcoolémies correspondantes :

| $I_p$ ( $\mu A$ )    | 25 | 25 | 50 | 50 | 56 | 56 | 62 | 62 | 62 | 75 |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| o/oo.10 <sup>4</sup> | 2  | 2  | 4  | 4  | 4  | 4  | 5  | 5  | 5  | 6  |

Assurant une probabilité de 95 %, les coefficients de variation sont de 73 % sur une simple mesure et de 23 % sur la valeur moyenne.

#### I-4.3. Activité de l'électrode.

Lors de la détermination de la précision, au paragraphe précédent, nous n'avons donné ni les valeurs des écart-types, ni les limites de confiance. Nous avons simplement donné les valeurs des coefficients de variation en %. Il est en effet difficile de comparer les courants obtenus, pour

une concentration d'éthanol et un temps de prépolarisation donnés, avec des électrodes différentes. Il n'est pas possible avec ce genre d'électrode d'obtenir des surfaces rigoureusement reproductibles. Ces surfaces varient avec le temps et l'utilisation pour une même électrode, et suivant la nature et l'épaisseur du platinage pour différentes électrodes. Comme le courant du pic  $I_p$  obtenu est proportionnel à la surface  $S$  de l'électrode ( 13 ) nous pouvons une fois la surface mesurée, établir comme moyen de comparaison entre deux électrodes, le courant obtenu dans des conditions bien précises (Temps de prépolarisation et concentration de la solution standart ).

#### I -4.4. Détermination de la surface active.

La surface de l'électrode a été déterminée par la méthode décrite par S. TRASSATI ( 14, 15 ) qui utilise les propriétés des courbes de charge cathodiques. Nous avons déterminé dans notre électrolyte le potentiel d'adsorption optimum de l'hydrogène nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur le platine, soit  $E_H = -0,8 \text{ V}$ .

L'électrode est maintenue au potentiel  $E_H$  pendant des temps variables et dans chaque cas, on effectue un "step" de courant de 4 mA. On mesure alors sur la courbe enregistrée ( figure 11 ) le temps de transition  $\tau_H$  : C'est le temps

nécessaire dans ces conditions , pour désorber tout l'hydrogène de l'électrode. Un exemple de résultats est donné dans le tableau ci-dessous :

|                        |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temps de polarisation  |      |      |      |      |      |      |      |
| au potentiel $E_H$     | 0,5  | 1    | 2    | 3    | 5    | 30   | 60   |
| en minute              |      |      |      |      |      |      |      |
| Surface mesurée $cm^2$ | 1394 | 1469 | 1499 | 1530 | 1559 | 1499 | 1499 |

Comme on peut le remarquer, l'adsorption de l'hydrogène est rapide; deux minutes suffisent pour former cette monocouche et obtenir une valeur de la surface. Cette méthode permet donc de comparer diverses électrodes.

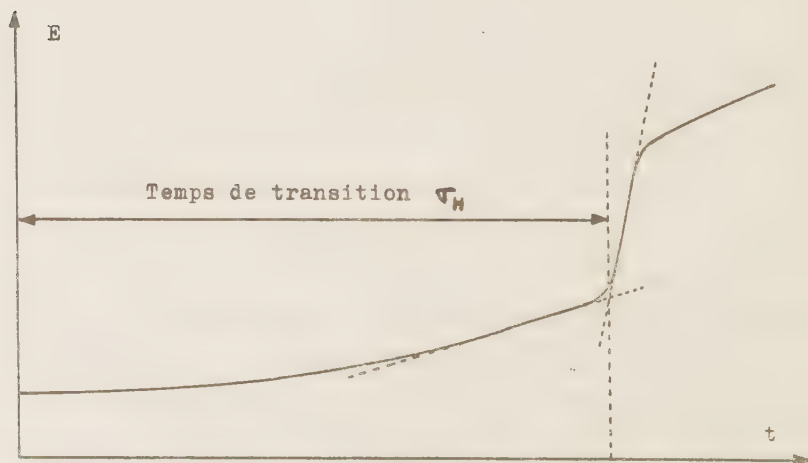


Figure 11. Exemple de courbe charge cathodique permettant de calculer la surface active de l'électrode.

#### I-4.5. Interférences possibles à l'électrode.

De très nombreux composés organiques s'adsorbent et peuvent s'oxyder sur le noir de platine dans les zones de potentiel où nous travaillons, par exemple :  $\text{CH}_3\text{OH}$  ,  $\text{CHOH}$  ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ,  $\text{CO}$  ... Celui qui risque le plus de nous gêner pour le dosage de l'éthanol dans l'haleine est le monoxyde de carbone.  $\text{CO}$  est en effet présent dans l'haleine des fumeurs. H.W. BAY et ses collaborateurs ont mis au point une technique électrochimique (16) permettant de doser avec une électrode de platine des traces de  $\text{CO}$ . Ils ont pu doser dans l'haleine de fumeurs des concentrations de  $\text{CO}$  allant de 20 à 36 ppm (17). Nous avons alors recherché dans nos conditions de travail le potentiel optimum d'adsorption de  $\text{CO}$ . Nous avons trouvé  $E_{\text{CO}} = - 640 \text{ mV}$ . Les pics de courants  $I_p$  apparaissent cependant dans la même région de potentiel que pour l'éthanol. Si nous effectuons la prépolarisation dans une solution contenant du  $\text{CO}$ , mais au potentiel de travail de l'éthanol soit  $E = - 350 \text{ mV}$  , nous n'obtenons plus de pic , quelle que soit la concentration en  $\text{CO}$ . Nous l'avons aussi vérifié en faisant souffler des fumeurs dans une solution d'électrolyte : l'analyse des solutions obtenues a montré qu'il n'y avait aucune interférence due au monoxyde de carbone ou à une autre substance présente dans l'haleine des sujets examinés.

#### I-4.6. Conclusion.

Nous disposons donc d'une électrode et d'un électrolyte dont les paramètres ont été définis. Nous allons les utiliser pour le dosage de l'éthanol dans l'haleine et dans les vins.

#### I-5. APPLICATIONS.

##### I-5.1. Dosage de l'éthanol dans l'haleine.

##### I-5.1.1. Appareillage.

- Nous utilisons au cours de ce travail un gaz-chromatographe monocolonne Hewlett-Packard 5720 A , équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.
- La colonne de verre , d'une longueur de 2 m et 2 mm de diamètre est garnie de porapack Q 100-120 mesh, et chauffée à la température de 170° C.
- Un simulateur ( Appareil Electronique L. ETZLINGER, Genève ) permet d'obtenir en phase gazeuse des concentrations d'éthanol comparables à celles observées dans l'air alvéolaire expiré par un sujet ayant ingéré des boissons alcoolisées. Il s'agit d'un flacon de polyéthylène contenant une solution aqueuse d'éthanol à 3,39 mg/ml, dont le bouchon est muni de deux tuyaux métalliques : on introduit par le tuyau d'entrée de l'air ou de l'azote que l'on fait

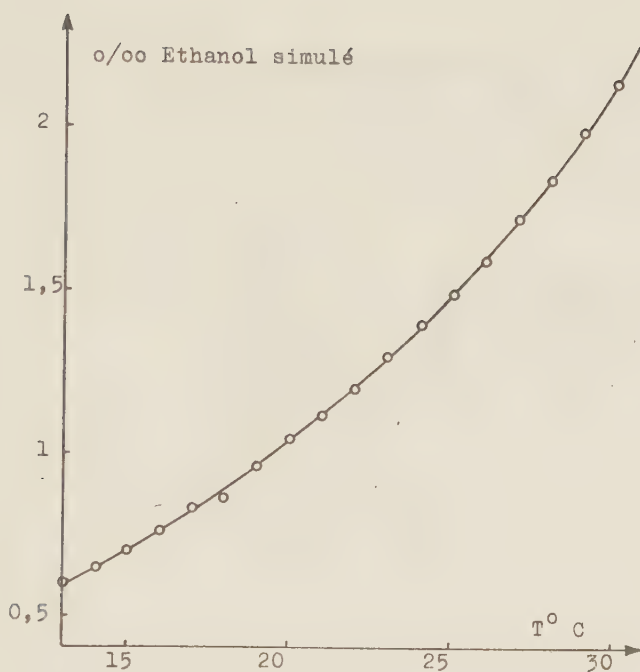


Figure 12. Variation de l'alcoolémie simulée avec la température du simulateur (19).

barbotter dans la solution , ce qui permet d'obtenir par le tuyau de sortie , au-dessus de la solution, les vapeurs d'éthanol de concentrations désirées ( 18 ). La figure 12 représente la variation de l'alcoolémie simulée en fonction de la température du simulateur ( 19 ). Ces taux d'alcoolémies ont été établis en admettant que l'on ait à l'équilibre la même quantité d'éthanol dans 1 ml de sang que dans

2100 ml d'air alvéolaire ( 20 et 21 ).

- Schéma de l'appareil :

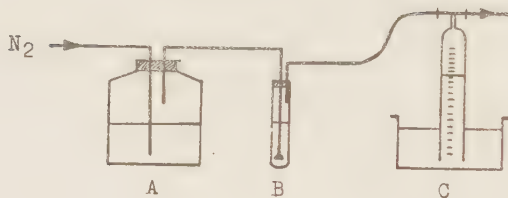


Figure 13. (A) simulateur thermostatisé, T°C variable.

(B) tube permettant la solubilisation

(C) gazomètre

#### I-5.1.2. Mode opératoire. Résultats.

Nous avons d'abord vérifié le comportement du simulateur et sa reproductibilité en injectant 0,25 ml d'haleine simulée dans le chromatographe. Le simulateur étant thermostatisé à  $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , simulant une alcoolémie de 1,05 o/oo. Sur une série de 10 mesures et en assurant une probabilité de 95 %, nous avons obtenu un coefficient de variation de 1 % sur la valeur moyenne et 2,7 % sur une mesure individuelle. Auparavant, le chromatographe a été testé dans les mêmes conditions, en injectant du gaz propane dilué à 1 %. La concentration du gaz propane est garantie à  $0,997 \pm 0,003$  % par le fabricant. Nous avons obtenu alors un

coefficient de 0,07 % sur la valeur moyenne et 0,2 % sur une valeur individuelle. Les conditions d'analyses avec le chromatographe sont donc très satisfaisantes et le simulateur nous offre un moyen très commode et reproductible pour la suite de nos essais.

Le simulateur A (voir figure 13) est thermostatisé à 20°C par exemple. A l'aide d'un tube de verre muni à son extrémité d'une plaque de verre fritté No. 4, plongé dans un tube B contenant 10 ml d'électrolyte, nous faisons barboter un volume d'haleine simulé, mesuré avec le gazomètre C, branché à la sortie du tube B.

Nous avons pour une température donnée, fait varier les volumes d'haleine simulé de 0 à 600 ml et mesuré par gaz chromatographie la quantité d'éthanol dissous dans les 10 ml d'électrolyte du tube B. Nous remarquons sur la figure 14 que pour chaque température du simulateur étudiée (15, 20, 25 et 30°C) la variation de la concentration d'éthanol dissous dans le tube B est proportionnelle au volume d'haleine simulée ayant barbotté dans ce même tube. Les coefficients de régression des droites obtenues sont respectivement les suivants : 0,9933 0,9988 0,9985 0,9989 .

Le gaz à la sortie du tube B ainsi que la solution d'un second tube B' placé en série ont été analysés : Nous n'avons pas détecté de traces d'éthanol à la sortie du tube B. Nous avons de plus vérifié que la solubilisation de l'éthanol est la même dans l'électrolyte défini au paragraphe I-3.1

que dans l'eau. Nous avons alors utilisé pour nos essais de l'eau distillée afin d'éviter à notre chromatographe les désagréments occasionnés par l'injection d'acide sulfurique contenu dans l'électrolyte.



Figure 14. Solubilisation de l'éthanol en fonction du volume d'haléine simulée, pour différentes températures du simulateur : (A) 15°, (B) 20°, (C) 25°, (D) 30°C, simulant les alcoolémies 0,70 - 1,05 - 1,50 - 2,15 o/oo.

Nous avons défini au paragraphe 1-3.6. le domaine de concentration le plus favorable au dosage de l'éthanol avec l'électrode , soit 0,004 - 0,040 o/oo.

Le problème est maintenant de déterminer le volume d'haleine nécessaire pour permettre l'analyse de l'éthanol.

Comme on peut le voir sur la figure 14 , la concentration de 0,004 o/oo est atteinte avec un volume d'haleine simulée de 50 ml pour une alcoolémie de 2,15 o/oo (soit  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ) et avec un volume voisin de 100 ml pour les alcoolémies comprises entre 0,70 et 1,50 o/oo. En adoptant par exemple un volume d'haleine de 300 ml, nous pourrions donc doser toutes les alcoolémies habituelles (0,50 - 3,00 o/oo).

Nous étudierons maintenant la précision de l'ensemble du système : solubilisation de l'éthanol dans la cellule et son dosage avec l'électrode. Pour des raisons d'équipement nous n'avons pas réalisé de cellule permettant d'effectuer ces deux opérations simultanément. Nous procéderons donc de la façon suivante :

- Le simulateur étant thermostatisé à  $23^{\circ}\text{C}$  simulant une alcoolémie de 1,30 o/oo, nous faisons barbotter 300 ml d'haleine simulée dans 10 ml d'électrolyte.
  - La solution obtenue est alors versée dans la cellule électrochimique où est effectuée l'analyse avec un temps de prépolarisation de 2 minutes.
  - Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.
- On y trouvera les courants  $I_p$  exprimés en mA et les alcoolémies correspondantes en o/oo, calculées en utilisant la relation

donnant l'équilibre de l'éthanol entre le sang et l'haleine (voir I-5.1.1.).

|          |      |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|------|
| $I_p$ mA | 1,42 | 1,42 | 1,45 | 1,45 | 1,45 |
| o/oo     | 1,28 | 1,28 | 1,31 | 1,31 | 1,31 |

|          |      |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|------|
| $I_p$ mA | 1,46 | 1,46 | 1,49 | 1,50 | 1,50 |
| o/oo     | 1,32 | 1,32 | 1,35 | 1,36 | 1,36 |

L'alcoolémie moyenne est donc 1,32 o/oo. Utilisant ces 10 mesures et assurant une probabilité de 95 %, nous pouvons calculer les déviations standards  $S = 0,03$ ,  $S_m = 0,01$  ainsi que les coefficients de variation  $cv = 5 \%$ ,  $cv_m = 1,6 \%$  respectivement associés à chaque mesure et à la valeur moyenne.

L'alcoolémie déterminée s'exprimera donc :  $1,32 \pm 0,02$  o/oo. Ces résultats comparés à ceux obtenus au paragraphe I-5.2.3. montrent clairement que l'erreur est strictement due à l'électrode et que la mise en solution de l'éthanol contenu dans les 300 ml d'haleine simulée est quantitative.

## I-5.2. Séparation de l'éthanol en vue de son dosage.

(cas des solutions aqueuses et du sang)

### I-5.2.1. Introduction.

Etant donné que les substances organiques contenues dans les vins et le sang perturbent le dosage de l'éthanol par la méthode que nous avons décrite, il est nécessaire d'effectuer une séparation préalable et solubiliser l'éthanol dans l'électrolyte. Nous pourrions ainsi doser cet éthanol par notre méthode électrochimique.

### I-5.2.2. Appareillage. Technique d'extraction.

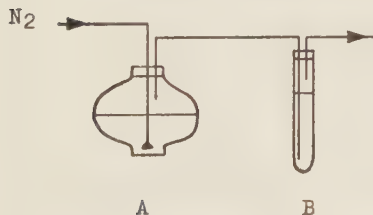


Figure 15

(A) ballon d'extraction

(B) tube permettant la  
solubilisation.

(idem fig. 13)

L'échantillon à analyser est placé dans le ballon A. Par exemple 0,5 ml d'une solution d'éthanol 1 o/oo à laquelle on ajoute 2 ml d'une solution saturée de carbonate de potassium. Le ballon A est de forme évasée vers le bas afin d'éviter la formation de mousse et la dispersion du liquide sur les parois. On fait alors barboter à l'aide d'un

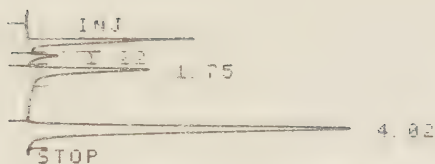
verre fritté , de l'azote qui entraîne quantitativement l'éthanol de l'échantillon dans le tube B, où il va se solubiliser dans 10 ml d'électrolyte. La vitesse de passage de l'azote est de 100 ml/minute. Nous avons montré que 1 litre d'azote était largement suffisant pour extraire quantitativement l'éthanol du ballon A et le faire passer dans le tube B. Ces conditions sont valables si on utilise 0,5 ml de solutions aqueuses dont la concentration est au maximum 4 o/oo : ce qui revient à entraîner de A dans B 2 mg au maximum d'éthanol avec 1 litre d'azote.

L'effet du carbonate de potassium n'a pu être déterminé de façon précise. Selon Mc LEOD, il diminuerait la solubilité de l'éthanol et modifierait sa tension de vapeur, lui permettant ainsi d'être entraîné facilement par le courant d'azote à température ordinaire (22).

### I-5.2.3. Résultats.

Nous avons d'abord étudié le rendement de cette extraction en utilisant des solutions aqueuses : Pour cela nous comparons les concentrations d'éthanol obtenues dans le tube B, avec les concentrations témoins (échantillon dilué à 10 ml).

L'analyse des solutions a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse , en utilisant un étalonnage interne avec une solution de propionitrile. Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure 16.



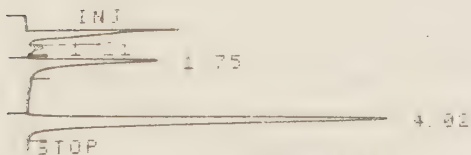
| RT   | TYPE | AREA  | AREA % |
|------|------|-------|--------|
| 1.75 |      | 14590 | 21.03  |
| 4.02 |      | 54778 | 78.97  |

HP 3380A  
 DLY 1.  
 MV/M 1.30  
 STOP 5  
 ATTN 8  
 REJECT 10000

METHOD: ISTD

NRTH 5

|     | ID# | RT   | AMT  |
|-----|-----|------|------|
| REF | 1   | 4.02 | .1   |
|     | 2   | 1.75 | .100 |
|     | 3   | 0    |      |



| RT   | TYPE | AREA  | ID# | AMT   |
|------|------|-------|-----|-------|
| 1.75 |      | 15178 | 2   | 98.67 |
| 4.02 |      | 51509 | 1   |       |

↑

Figuré 16. Chromatogrammes donnant un exemple d'analyse avec la méthode d'étalonnage interne.

- 1,75 temps de rétention de l'éthanol en minutes
- 4,02 temps de rétention du propionitrile en minutes

Sur une série de 10 mesures et en assurant une probabilité de 95 % nous avons obtenu un rendement d'extraction R tel que  $R = 99,8 \pm 0,5 \%$

Nous pouvons donc considérer que la technique d'extraction est bonne et que le problème se ramène à celui de l'analyse de la solution d'éthanol avec notre électrode.

Nous analyserons 10 solutions identiques en calibrant les courants obtenus avec ceux obtenus avec des solutions standards.

Nous avons préparé deux solutions standards :  $S_1 = 0,016$  et  $S_2 = 0,040$  o/oo. La solution à analyser a été prévue 0,024 o/oo.

Les courants obtenus après une prépolarisation de 2 minutes au potentiel - 350 mV sont les suivants, en mA :

$$I_1 = 1,20 \quad I_2 = 2,275$$

$$I_x : 1,55 \quad 1,55 \quad 1,55 \quad 1,55 \quad 1,575$$

$$1,575 \quad 1,537 \quad 1,537 \quad 1,612 \quad 1,625$$

$$\text{La valeur moyenne } I_m = 1,576 \text{ mA}$$

- La valeur X de la concentration inconnue s'exprime de la façon suivante :

$$X = S_2 - \frac{I_2 - I_x}{m} = S_1 + \frac{I_x - I_1}{m}$$

$$\text{où } m \text{ est la pente de la droite d'étalonnage : } m = \frac{I_2 - I_1}{S_2 - S_1}$$

Nous utiliserons cette formule afin d'éviter

d'utiliser la valeur du blanc (courant obtenu avec l'électrolyte sans éthanol,  $I_0 = 0,45$  mA) souvent difficile à apprécier.

- La valeur moyenne calculée  $X = 0.0244$  o/oo fait apparaître une bonne exactitude.
- Au point de vue précision, sur les 10 mesures, avec une probabilité de 95 % les coefficients de variation sont de 4 % sur une mesure individuelle et 1,3 % sur la valeur moyenne. Le résultat s'exprimera donc :  $X = 0,024 \pm 0,001$  o/oo

#### I-5.2.4. Applications.

- Cette méthode d'extraction et d'analyse a été appliquée avec satisfaction pour des dosages d'éthanol dans les vins et apéritifs.
- Par contre nous n'avons pas réussi à l'employer pour le dosage de l'éthanol dans le sang. Le rendement à l'extraction n'est pas reproductible et jamais supérieur à 70 %. Il est possible cependant d'utiliser cette méthode avec succès : On n'utilisera pas le sang directement mais le surnageant après précipitation des protéines avec de l'acide perchlorique 0,33 M. L'extraction de l'éthanol est alors quantitative et le dosage avec l'électrode possible.

I-6. Conclusion.

Dans cette première partie de notre travail, nous avons développé et appliqué une méthode électrochimique en vue du dosage de l'éthanol. Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide et suffisamment précise pour être utilisée comme analyse de routine. Ses inconvénients sont évidemment liés aux phénomènes d'adsorption à la surface du platine et la difficulté de contrôler la reproductibilité de la surface utile de l'électrode. Ces désavantages peuvent être facilement évités si le chimiste utilisant cette méthode, est familier avec ce genre d'électrode et son utilisation.

## DEUXIEME PARTIE

### II ASPECT THEORIQUE DU DOSAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ETHANOL

Nous allons dans les chapitres suivants, sur les bases du travail effectué dans la première partie, développer l'aspect théorique de notre technique d'analyse et tenter à l'aide de diverses méthodes électrochimiques et observations de proposer un mécanisme réactionnel.

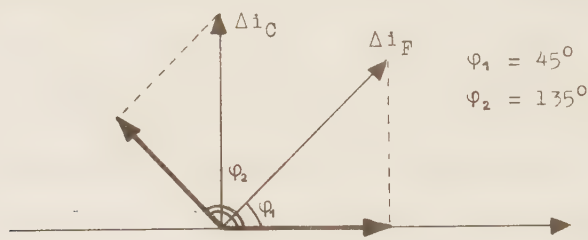
#### II-1. NATURE DU PIC DE COURANT OBTENU LORS DE L'ANALYSE

##### II-1.1. Nature faradaïque.

##### II-1.1.1. Appareillage et technique.

Nous avons utilisé un polarographe Metrohm Polarecord E506 pour effectuer des polarographies à tension sinusoïdale surimposée (méthode A.C.) (13). Nous imposons à notre électrode une rampe de tension continue  $E$  variant entre  $-400$  mV et  $+600$  mV à la vitesse de  $50$  mV/s et surimposons un potentiel sinusoïdal  $E_s$  de fréquence  $75$  Hz et d'amplitude  $1$  mV. Nous pouvons alors enregistrer les variations du courant  $\Delta i_v$  en fonction de la valeur du potentiel  $E$ . Les composantes du courant faradaïque et capacitif étant déphasées respectivement d'environ  $45^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport au potentiel

$E_S$ , nous pouvons en mesurant le courant résultant pour des angles de phases  $0^\circ$  et  $135^\circ$ , annuler successivement la composante du courant capacitif  $\Delta i_C$  puis faradaique  $\Delta i_F$ .



#### II-1.1.2. Résultats. Interprétation.

Nous avons représenté sur la figure 17 la variation de  $\Delta i_w$  en fonction de la tension continu  $E$ , en plongeant l'électrode successivement dans des solutions de l'électrolyte seul, puis des solutions d'éthanol  $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Nous avons utilisé notre électrode de platine (définie dans la première partie) comme pour un dosage, avec un temps de prépolarisation de 2 minutes au potentiel  $-400 \text{ mV}$ .

- Pour l'angle de phase  $\varphi = 0^\circ$  nous enregistrons une forte variation de  $\Delta i_w$  dans la solution d'éthanol par rapport au  $\Delta i_w$  obtenu dans l'électrolyte.
- Pour l'angle de phase  $\varphi = 135^\circ$  (déterminé expérimentalement) les variations de  $\Delta i_w$  sont comparables pour les deux solutions. Dans cette dernière expérience, nous avons quasiment annulé la composante faradaique  $\Delta i_F$  et enregistré la projection de la composante capacitive  $\Delta i_C$ . Nous montrons ainsi

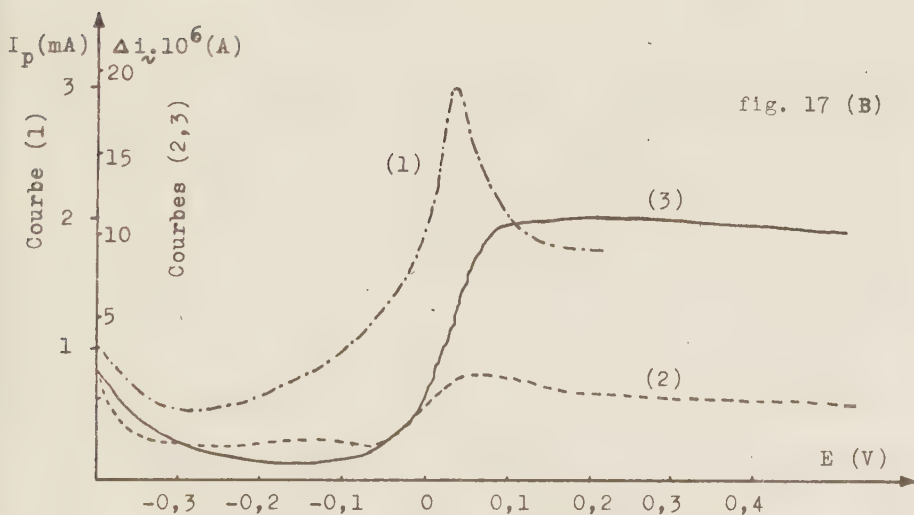
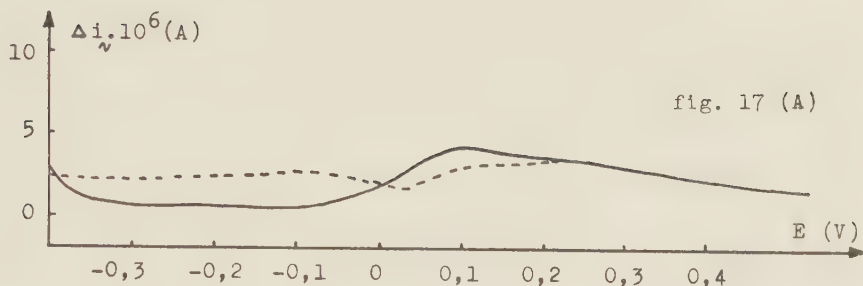


Figure 17

Polarographie à tension sinusoïdale surimposée de solutions d'électrolyte (---) et d'éthanol  $3,7 \cdot 10^{-4}$  M (—) pour les angles de phase  $= 135^\circ$  (A) et  $= 0^\circ$  (B). Amplitude de la tension alternative : 1 mV. Fréquence : 50 HZ. Prépolarisation :  $T_e = 2$  minutes/  $V_e = -400$  mV. Vitesse de balayage  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . A titre de comparaison nous avons tracé la courbe obtenue en voltamétrie classique 17 (B) (-·-·-·-).

que le courant du pic obtenu en voltamétrie est de nature faradaïque, dû à un transfert d'électrons.

## II-1.2. Phénomènes d'adsorption liés au pic de courant.

Nous allons dans ce paragraphe montrer comment les phénomènes d'adsorption peuvent modifier le pic de courant  $I_p$  obtenu en voltamétrie.

### II-1.2.1. Voltamétrie cyclique.

Cette méthode consiste à imposer à une électrode une tension en dent de scie et à mesurer à l'aide d'un enregistreur X-Y les courbes tension-courant obtenues. Cette méthode met en évidence les différentes étapes d'une réaction électrochimique. De plus certains critères sur la variation du courant  $I_p$  avec la vitesse de balayage ou sa racine carrée, de  $E_p$  ou  $E_{p/2}$  avec la vitesse de balayage, ainsi que la présence ou l'absence d'un pic inverse, permettent de caractériser des mécanismes de réaction complexes. Nous avons fait varier le potentiel entre -350 et +650 mV, avec la vitesse de balayage de 50 mV/s, en faisant précéder le premier cycle d'un temps de prépolarisation de 2 minutes. Sur la figure 18 apparaît le pic de courant enregistré lors de la première rampe et au retour le pic de réduction des oxydes de platine. Au deuxième cycle nous n'obtenons plus de pic  $I_p$  mais seulement un léger courant supérieur à celui obtenu dans l'électrolyte seul. Ensuite, les courbes se re-

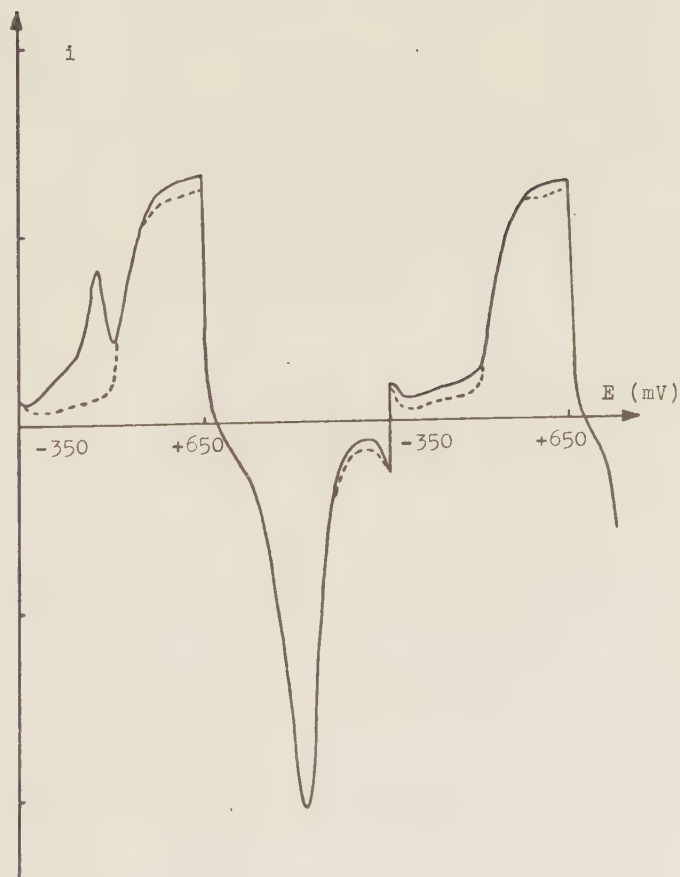


Figure 18

Voltamétrie cyclique d'une solution d'éthanol  $8,7 \cdot 10^{-4} M$  (—) et de l'électrolyte (...). Vitesse de balayage 50 mV/s. Temps de prépolarisation avant le premier cycle : 3 minutes.

produisent, identiques. Nous notons toute l'importance de ce temps de prépolarisation à -350 mV sur lequel nous reviendrons au paragraphe II-1.2.2, mais remarquons que l'absence du pic inverse nous permet d'affirmer que la réaction d'oxydation de l'éthanol à l'électrode est irréversible. Dans ces conditions d'irréversibilité, l'équation du courant  $I_p$  aurait selon certains auteurs (23) la forme suivante :

$$I_p = 2,96 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad \text{si } T = 25^\circ\text{C}$$

avec  $I_p$  courant du pic en mA/cm<sup>2</sup>  
 $n_a$  nombre d'électrons échangés au cours de l'étape déterminante de vitesse  
 $n$  nombre d'électrons échangés  
 $\alpha$  coefficient de transfert  
 $D$  coefficient de diffusion de l'espèce électrochimique cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>  
 $C$  concentration de l'éthanol dans la solution M/l  
 $v$  vitesse de balayage V.s<sup>-1</sup>

Les différents paramètres  $v$ ,  $\alpha$ ,  $n$  et  $T_e$  seront étudiés dans les chapitres suivants.

### II-1.2.2. Variation de $I_p$ avec le temps de prépolarisation.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, le temps  $T_e$  de prépolarisation de l'électrode au potentiel  $E = -350$  mV est un paramètre important concernant le courant  $I_p$ . L'aspect des courbes de la figure 7 présentant sensiblement le

même maximum pour différentes concentrations d'éthanol prouve l'existence des phénomènes d'adsorption sur notre électrode de platine.

### II-1.2.3. Variation de $I_p$ avec la vitesse de balayage $v$ .

Nous avons adopté une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  (voir au paragraphe I-3.3.2.) pour notre dosage et réalisé l'expérience suivante : Pour des solutions d'éthanol de même concentration ( $1,08.10^{-3} \text{ M}$ ) et pour un même temps de prépoliarisation  $T_e = 3 \text{ minutes}$ , nous avons enregistré les pics de courant  $I_p$  pour différentes vitesses de balayage. Nous avons alors tracé sur la figure 19 les variations de  $I_p$  en fonction

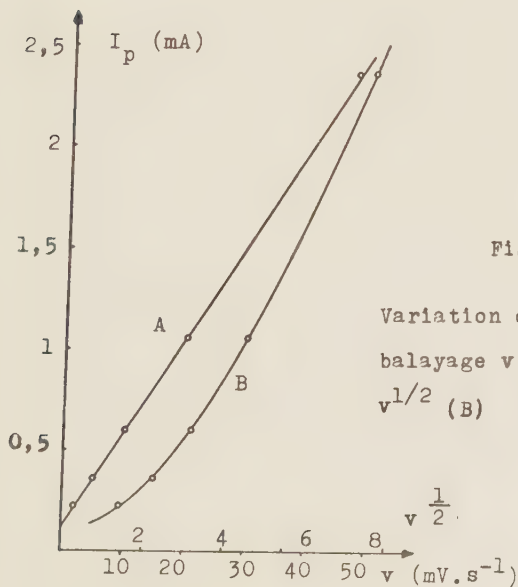
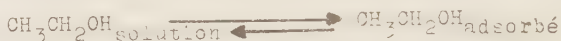


Figure 19

Variation de  $I_p$  avec la vitesse de balayage  $v$  (A) et sa racine carrée  $v^{1/2}$  (B)

de  $v$  et  $v^{1/2}$ . Il apparaît très nettement que le courant maximum  $I_p$  varie linéairement avec la vitesse de balayage: la droite qui en résulte a un coefficient de régression de 0,9998 pour des vitesses allant jusqu'à  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ce comportement du courant  $I_p$  témoigne de l'existence des phénomènes d'adsorption à l'électrode (13). Très vraisemblablement, l'éthanol s'adsorbe sur le platine et c'est seulement sous sa forme adsorbée qu'il s'oxyde suivant les différents potentiels imposés à l'électrode.



## II-2. ETUDE DES PRODUITS D'OXYDATION.

### II-2.1. Conditions de travail.

L'électrode est plongée dans 10 ml d'une solution d'éthanol  $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (cette concentration a été choisie 100 fois plus forte que pour les dosages avec l'électrode, afin de faciliter les analyses ultérieures). Nous lui imposons des potentiels cycliques variant entre  $-350 \text{ mV}$  et une tension finale  $V_f$  que nous fixerons entre  $-200$  et  $+700 \text{ mV}$ , à la vitesse de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les techniques d'analyses n'étant pas assez sensibles pour évaluer la quantité d'éthanol oxydé au cours d'un cycle, nous avons reproduit ces cycles automatiquement pendant des temps allant de 8 à 15 heures. Nous pouvons alors détecter et analyser les produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse (I-5.1.1.).

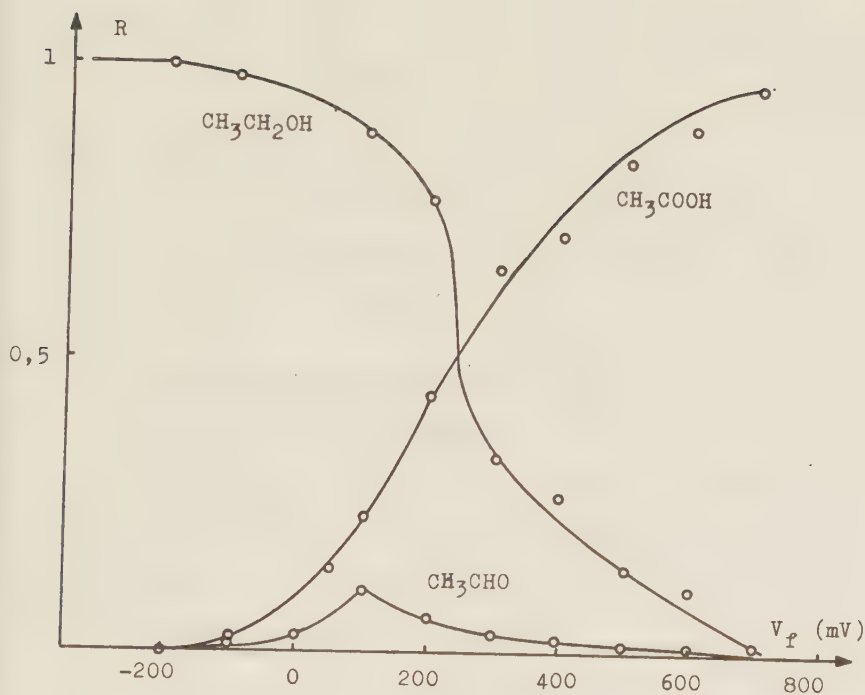


Figure 20

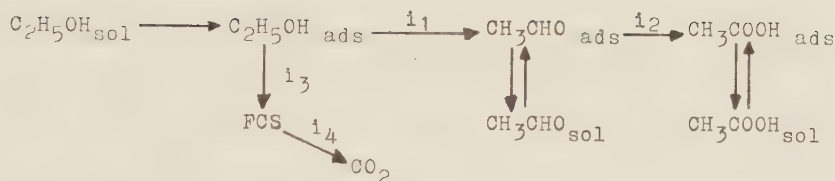
Variation du rapport  $R$  entre les concentrations d'éthanol, d'éthanal, d'acide acétique et la concentration totale ( $C_{\text{totale}} = C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} + C_{\text{CH}_3\text{CHO}} + C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ), ramené par cycle de potentiel.

## II-2.2. Résultats.

Sur la figure 20 nous avons tracé les courbes donnant l'évolution de l'éthanol, de l'éthanal et de l'acide acétique par cycle de potentiel, en fonction du potentiel final de la rampe de potentiel. L'éthanal et l'acide acétique sont les seuls produits d'oxydation que nous avons pu identifier et doser par chromatographie en phase gazeuse. Il faut souligner que le dosage de l'acide acétique est peu favorable dans ces conditions, car il a tendance à s'adsorber sur le support utilisé (Porapak Q). Cela pourrait expliquer le bilan plus ou moins bon des réactions, si on ne tient pas compte des pertes inévitables dues à l'évaporation de l'éthanol et éthanal. Certains auteurs, tels PODLOVCHENKO (5) ont identifié  $\text{CO}_2$  comme produit possible d'oxydation. Cela n'a pas été notre cas; il faut aussi remarquer que ces auteurs ne travaillent pas dans les mêmes conditions que nous. Il est intéressant de noter que la courbe de l'éthanal présente un maximum pour  $V_f = + 100 \text{ mV}$ .

## II-2.3. Conclusions.

Dans nos conditions, l'acide acétique est le produit principal d'oxydation. L'éthanal présent en bien plus faibles quantités est certainement un produit intermédiaire dans l'oxydation de l'éthanol. D'ailleurs l'allure des courbes de la figure 20 nous suggère une cinétique de réaction du type  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ . Nous rejoignons ici le schéma proposé par PODLOVCHENKO (5) :



FCS = éthanol chimisorbé très fortement

Les courants sont tels que :  $i_1 + i_2 \gg i_3 + i_4$

Ce schéma réactionnel sera développé et adapté à nos conditions dans les chapitres suivants.

### II-3. COMPARAISON DU COMPORTEMENT A L'ELECTRODE DE L'ETHANOL ET DE L'ETHANAL.

Venant de déterminer les produits d'oxydation de l'éthanol et démontrer que l'éthanal est un intermédiaire réactionnel nous avons cru bon de comparer leurs comportements respectifs à l'électrode afin d'en mieux comprendre les mécanismes.

#### II-3.1. Comparaison en Voltamétrie.

Notre électrode est plongée dans des solutions d'éthanol, puis d'éthanal de même molarité  $4,35$  et  $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , le potentiel est maintenu à  $-350 \text{ mV}$  pendant le même temps de prépolariation  $T_e = 2$  minutes. Nous effectuons alors le balayage de potentiel comme pour un dosage et avons obtenu exactement les mêmes pics de courant pour les solutions d'éthanol et d'éthanal de concentrations identiques. Ces résultats ont été observés à diverses reprises et dans différentes conditions. Les surfaces des pics étant les mêmes, nous pouvons

conclure que le nombre de coulombs nécessaire à l'étape d'oxydation de l'éthanol et de l'éthanal est le même. Nous avons supposé qu'un produit d'oxydation intermédiaire commun s'adsorberait sur l'électrode pendant la prépolarisation, puis donnerait en s'oxydant à nouveau le pic de courant  $I_p$  enregistré. Partant de cette hypothèse, l'éthanol devrait s'adsorber et s'oxyder pendant la prépolarisation en réagissant avec les oxydes de platine puisque cette étape réactionnelle se produit même en circuit ouvert comme nous le verrons au chapitre II-5. Nous avons dû abandonner cette idée car l'utilisation des techniques chronopotentiométriques nous montrent très clairement qu'au potentiel -350 mV il n'y a plus d'oxydes de platine ou d'oxygène adsorbé sur le noir de platine, leur réduction électrochimique étant instantanée lorsqu'on fixe le potentiel à -350 mV. Nous avons reproduit sur la figure 21 les variations du courant pendant la prépolarisation pour des solutions d'éthanol. La même expérience a été réalisée avec des solutions d'éthanal. Ces courants sont très faibles et présentent un maximum pendant les 20 premières secondes puis diminuent régulièrement avec le temps pour prendre une valeur proche de la ligne de base.

- Remarques :
- Pour des solutions de mêmes molarités les courants de prépolarisation sont toujours inférieurs pour l'éthanal que pour l'éthanol.
  - Nous n'avons pas réussi à établir de relations

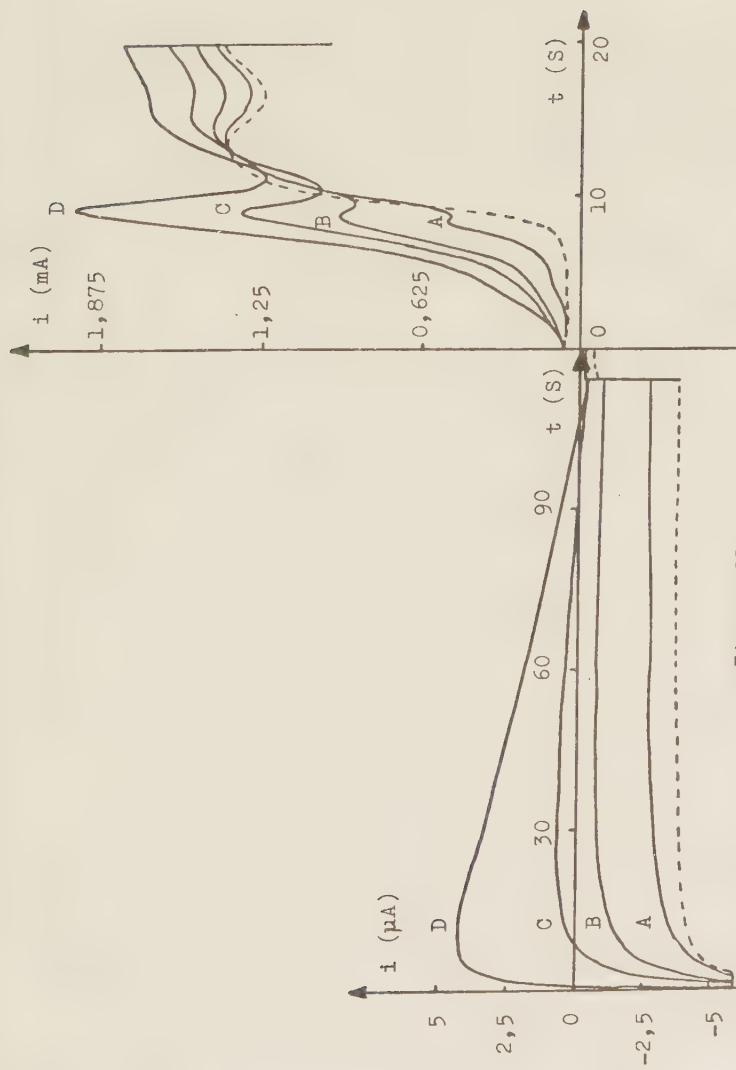


Figure 21

Enregistrement des courants de prépolarisation pendant  $T_e = 2$  minutes, et des courants correspondants obtenus en voltamétrie pour des solutions d'électrolyte (,..) et d'éthanol: (A) 0,87 - (B) 2,61 - (C) 4,35 - (D) 8,7  $10^{-4}$  M. Vitesse de balayage : 50 mV/sec.

entre ces courants et les espèces adsorbées ou oxydées.

- Nous reprendrons cette étude au chapitre II-6.

### II-3.2. Détermination des valeurs de $\alpha n$ relatives au pic de courant.

$n$  étant le nombre global d'électrons échangés au cours du processus d'oxydation caractérisé par le pic de courant obtenu en voltamétrie.

$\alpha$  le coefficient de transfert de charges.

Nous avons déterminé les valeurs de  $\alpha n$  pour l'éthanol et l'éthanal en utilisant différentes méthodes.

#### II-3.2.1. Méthode utilisant des vitesses de balayage variables.

Le pic de courant obtenu en voltamétrie est caractérisé par son potentiel  $E_p$  ou  $E_{p/2}$ , c'est-à-dire la valeur de la tension à mi-hauteur du pic. Les valeurs  $E_p$  et  $E_{p/2}$  ne varient pas avec la vitesse de balayage si la réaction électrochimique est rapide et n'est pas couplée à une ou plusieurs réactions chimiques; par contre le pic se déplace dans le cas d'une réaction électrochimique lente. Dans tous les cas la différence  $E_p - E_{p/2}$  est constante (23). Pour des solutions d'éthanol et d'éthanal de même concentration,

nous avons fait varier la vitesse de balayage  $v$  de 10 à 200  $\text{mV.s}^{-1}$  et constaté d'une part que le potentiel du pic se déplace avec  $v$  et d'autre part que la différence  $E_p - E_{p/2}$  est sensiblement constante et indépendante de la concentration en éthanol ou éthanal.

| $v$ ( $\text{V.s}^{-1}$ ) | $E_p$ (V) | $E_{p/2}$ (V) | $E_p - E_{p/2}$ (V) |
|---------------------------|-----------|---------------|---------------------|
| 0,010                     | - 0,015   | - 0,085       | 0,070               |
| 0,020                     | + 0,010   | - 0,062       | 0,072               |
| 0,050                     | + 0,045   | - 0,030       | 0,075               |
| 0,100                     | + 0,085   | - 0,013       | 0,072               |
| 0,200                     | + 0,135   | - 0,045       | 0,072               |

- Variation de  $E_p - E_{p/2}$  avec la vitesse de balayage pour des solutions d'éthanol 0,87 ; 4,35 ; 8,7  $10^{-4} \text{M}$

En examinant les valeurs du tableau ci-dessus, nous constatons que la réaction électrochimique est lente et irréversible ou qu'à la réaction électrochimique est associée une réaction chimique (24) : En effet la différence  $E_p - E_{p/2}$  est bien constante et sa valeur moyenne est de  $0,072 \pm 0,003 \text{ V}$ . Nous pouvons donc calculer  $\alpha n$  suivant l'équation :

$$E_p - E_{p/2} = \frac{1,357 \cdot RT}{\alpha n \cdot F}$$

Soit dans nos conditions de travail :  $\alpha n = \frac{0,048}{E_p - E_{p/2}}$

Pour l'éthanal  $E_p - E_{p/2} = 0,072$  V soit  $\alpha n = 0,66$

Pour l'éthanol, nous avons réalisé la même expérience et trouvé  $E_p - E_{p/2} = 0,075$  soit  $\alpha n = 0,64$

### II-3.2.2. Droites de Tafel.

Nous allons utiliser les courbes voltamétriques  $i = f(E)$  obtenues pour l'éthanol et l'éthanal dans le début de la partie ascendante du pic, où nous pouvons considérer que la concentration de l'éthanol adsorbé à la surface de l'électrode reste approximativement constante et où seul le transfert de charge intervient : soit pour une variation de potentiel inférieure à 300 mV, à partir du potentiel de prépolarisation. Le courant  $i$  d'oxydation seulement, pouvant s'écrire :

$$i = K.n.\exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT}(E - E_0)\right] \quad (13)$$

la pente  $m$  de la droite  $\ln(i) = f(E)$  aura pour valeur

$$m = \frac{-\alpha nF}{RT} \text{ d'où nous tirons } \alpha n = -m \frac{RT}{F}$$

Nous avons calculé les pentes de Tafel et les valeurs de  $\alpha n$  associées, en utilisant des solutions d'éthanol et d'éthanal de mêmes concentrations, mais pour plusieurs temps  $T_p$  de prépolarisation.

|                                              | $T_e = 1 \text{ minute}$ | $T_e = 2 \text{ minutes}$ | $T_e = 6 \text{ minutes}$ |
|----------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\alpha_n (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ | 0,18                     | 0,27                      | 0,32                      |
| $\alpha_n (\text{CH CHO})$                   | 0,19                     | 0,29                      | 0,33                      |

Nous remarquons donc qu'en utilisant cette équation, la valeur de  $\alpha_n$  évolue avec le temps de prépolarisation mais sont toujours identiques pour l'éthanol et l'éthanal pour un même temps de prépolarisation. Nous devons donc admettre que cette équation est incomplète et décrit mal les phénomènes à l'électrode.

Dès le temps  $T_e = 6 \text{ minutes}$ ,  $\alpha_n$  reste sensiblement constant et adopte une valeur voisine de 0,32.

### II-3.3. Conclusion

Nous avons donc obtenu plusieurs valeurs de  $\alpha n$  avec les différentes méthodes que nous venons de décrire. Cela provient certainement du fait que notre système est complexe. Il est donc difficile d'appliquer à la lettre les équations classiques de l'électrochimie qui décrivent certainement mal les phénomènes à l'électrode.

Nous avons cependant une certitude quant à la similitude du comportement de l'éthanol et de l'ethanal à l'électrode puisque les valeurs de  $\alpha n$  correspondent chaque fois. Cette hypothèse est confirmée par les résultats donnés au paragraphe II-3.1. : les pics de courants obtenus en voltamétrie sont identiques, seuls les courants lors de la prépolarisation sont différents.

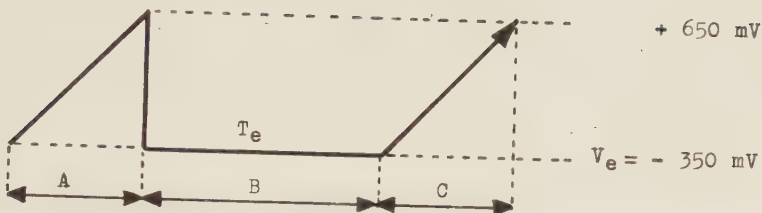
### II-4. OBSERVATIONS SUR NOTRE TECHNIQUE D'ANALYSE.

Nous allons décrire ici certains aspects de notre technique et montrer l'importance de certaines opérations et précautions à prendre.

#### II-4.1. Effet du balayage de potentiel préalable.

Nous avons en effet l'habitude d'effectuer un balayage de potentiel avant de compter le temps de prépolarisation. Le schéma ci-dessous montre les variations du potentiel

que nous imposons :



Dans la phase A le potentiel varie linéairement de  $-350$  à  $+650$  mV puis retombe instantanément au potentiel  $-350$  mV. Ce potentiel est alors maintenu pendant la durée de la pré-polarisation : c'est l'étape B. Au bout du temps  $T_e$  nous avons l'étape C identique à A, mais pendant laquelle nous enregistrons le courant  $i$  en fonction de la variation du potentiel.

Nous nous sommes alors demandé quelle pouvait être l'importance de la rampe préliminaire A utilisée empiriquement mais indispensable pour obtenir une bonne reproductibilité des courants. On est en droit de supposer qu'aux potentiels très anodiques  $+650$  mV l'éthanol s'oxyderait déjà en partie à la surface du platine, car ce prétraitement est effectué directement dans la solution à analyser.

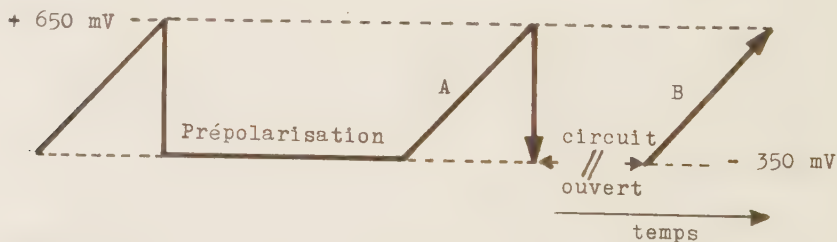
Nous avons procédé à l'expérience suivante : l'étape A est effectuée dans l'électrolyte seul, puis lorsque le potentiel est porté à  $-350$  mV, nous introduisons l'éthanol et nous obtenons (étape C) un pic de courant tout à fait comparable à celui que nous aurions obtenu en effectuant les étapes A,

B , C dans une solution d'éthanol de même concentration. Ceci nous permet de conclure que la rampe de potentiel préalable A n'a pas d'effet sur le pic de courant. Nous donnerons au chapitre II-6.2. une explication quant à son utilité.

#### II-4.2. Adsorption de l'éthanol pendant la prépolarisation.

Nous avons trouvé empiriquement dans la première partie de ce travail la valeur du potentiel optimum d'adsorption de l'éthanol. Nous étudierons ici l'étape de prépolarisation en examinant l'importance du potentiel imposé.

Dans une solution d'électrolyte contenant de l'éthanol, nous avons imposé à l'électrode le traitement de potentiel décrit par le schéma ci-dessous :



- Le balayage de potentiel A effectué après un temps de prépolarisation  $T_e$  nous donne un pic de courant  $I_A$ .
- Si après la prépolarisation  $T_e = 2$  minutes, nous n'imposons plus le potentiel  $V_e = -350$  mV et laissons l'électrode en circuit ouvert pendant une minute, la rampe de potentiel B fait apparaître un pic de courant  $I_B$  supérieur à  $I_A$ .

Cette expérience montre donc que l'éthanol continue à s'adsorber sur le platine et ceci sans aucun processus électrochimique. Ceci nous conduit donc à étudier le comportement à l'électrode de l'éthanol en circuit ouvert.

## II-5. ETUDE EN CIRCUIT OUVERT

Nous avons remarqué au chapitre précédent que l'éthanol peut s'adsorber en circuit ouvert. Nous allons maintenant étudier ce processus plus en détails.

### II-5.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert.

#### II-5.1.1. Aspects des courbes potentiel-temps.

Si nous plongeons l'électrode dans une solution d'éthanol et ouvrons le circuit immédiatement après le balayage de potentiel préliminaire, soit à  $+ 650 \text{ mV}$ , nous enregistrons les variations du potentiel en fonction du temps. La figure 23 nous montre l'aspect de ces courbes : le potentiel descend d'abord rapidement, puis se stabilise à une valeur voisine de  $+ 185 \text{ mV}$ , c'est le palier  $\tau$ . Nous avons ensuite une chute brutale du potentiel vers  $- 500 \text{ mV}$ , suivie d'une remontée et d'une nouvelle stabilisation à des potentiels situés entre  $- 350$  et  $- 320 \text{ mV}$ . Ce dernier potentiel de stabilisation est donc très proche du potentiel de prépolarisation. Nous avons aussi la possibilité de placer l'électrode en

circuit ouvert dans les conditions suivantes : une fois le balayage de potentiel préliminaire effectué, on ramène le potentiel à  $-350$  mV comme pour une analyse et c'est à ce moment que nous ouvrons le circuit. Cette façon d'opérer nous permet de parvenir plus rapidement à la stabilisation du potentiel au voisinage de  $-350$  mV.

Nous étudierons donc tous les paramètres influençant l'allure de ces courbes potentiel - temps, en circuit ouvert.

#### II-5.1.2. Influence du conditionnement de l'électrode.

Nous utiliserons la seconde possibilité (II-5.1.1.) pour placer l'électrode en circuit ouvert, en ramenant le potentiel à  $-350$  mV une fraction de seconde.

La figure 22 décrit l'évolution du potentiel en fonction du temps pour une électrode conditionnée et non conditionnée plongée dans des solutions d'électrolyte seul, puis d'éthanol. Le conditionnement de l'électrode a été décrit au paragraphe I-4.1.

Les courbes potentiel-temps pour l'électrode conditionnée ou non, plongée dans l'électrolyte seul sont très semblables : le potentiel reste voisin de  $+250$  mV.

Par contre si nous plongeons l'électrode dans une solution d'éthanol  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M nous remarquons une profonde différence entre les courbes c et d, selon que l'électrode est conditionnée ou non conditionnée. En effet, le conditionnement favorise la chute du potentiel et sa stabilisation à  $-550$  mV. Nous avons cependant réussi à obtenir ces formes de courbes

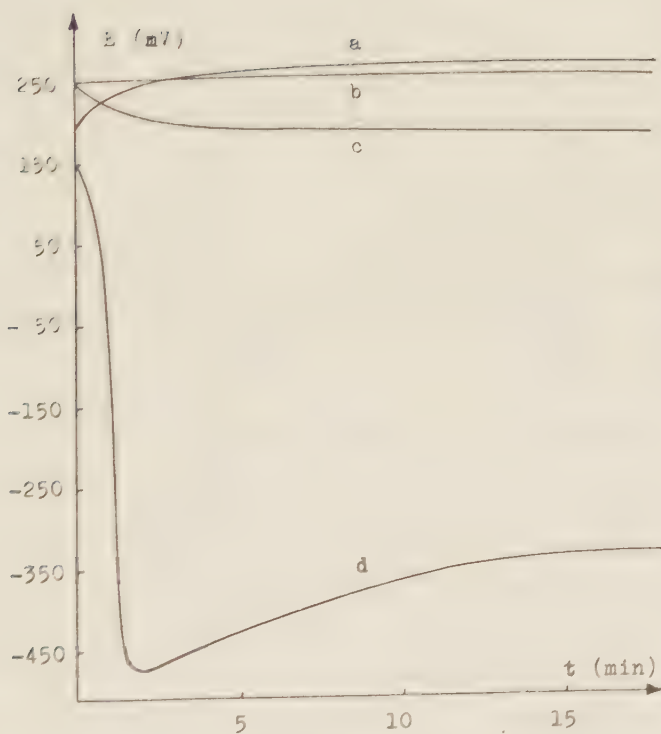


Figure 22

Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps.

L'électrode étant placée successivement :

- dans des solutions d'électrolyte {
  - (a) électrode conditionnée
  - (b) élect. non conditionnée
- dans des solutions d'éthanol {
  - (c) élect. non conditionnée
  - (d) élect. conditionnée

$$C = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

pour une électrode non conditionnée, à condition d'utiliser de très fortes concentrations d'éthanol (  $3,48 \cdot 10^{-3}$  M ).

## II-5.2. Variation du palier $\tau$

Nous étudierons dans ce chapitre la variation de  $\tau$  avec différents paramètres.  $\tau$  étant le temps pendant lequel le potentiel garde une valeur voisine de + 185 mV.

### II-5.2.1. Variation avec la concentration d'éthanol.

Nous avons fait varier la concentration d'éthanol de  $8,7$  à  $34,8 \cdot 10^{-4}$  M et enregistré les variations de potentiel ( figure 23 ) si l'on se place en circuit ouvert dès que l'on atteint le sommet de la rampe de potentiel à + 650 mV. Il apparaît très nettement que la longueur du palier  $\tau$  est inversement proportionnelle à la concentration d'éthanol. La figure 24 montre que la variation de  $\tau = f(1/|\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}|)$  est linéaire pour des concentrations d'éthanol comprises entre  $8,7$  et  $25 \cdot 10^{-4}$  M.

### II-5.2.2. Variation avec la température des solutions d'éthanol

En reprenant l'expérience du paragraphe précédent, mais en utilisant une solution d'éthanol  $8,7 \cdot 10^{-4}$  M nous avons fait varier la température T de 15 à 35°C et tracé les variations de  $\tau$  avec T,  $1/T$  et  $\ln(\tau)$  avec  $1/T$  sans trouver de loi de variation simple ( voir figure 25 ). Nous remarquons simplement que  $\tau$  diminue lorsque la température augmente.

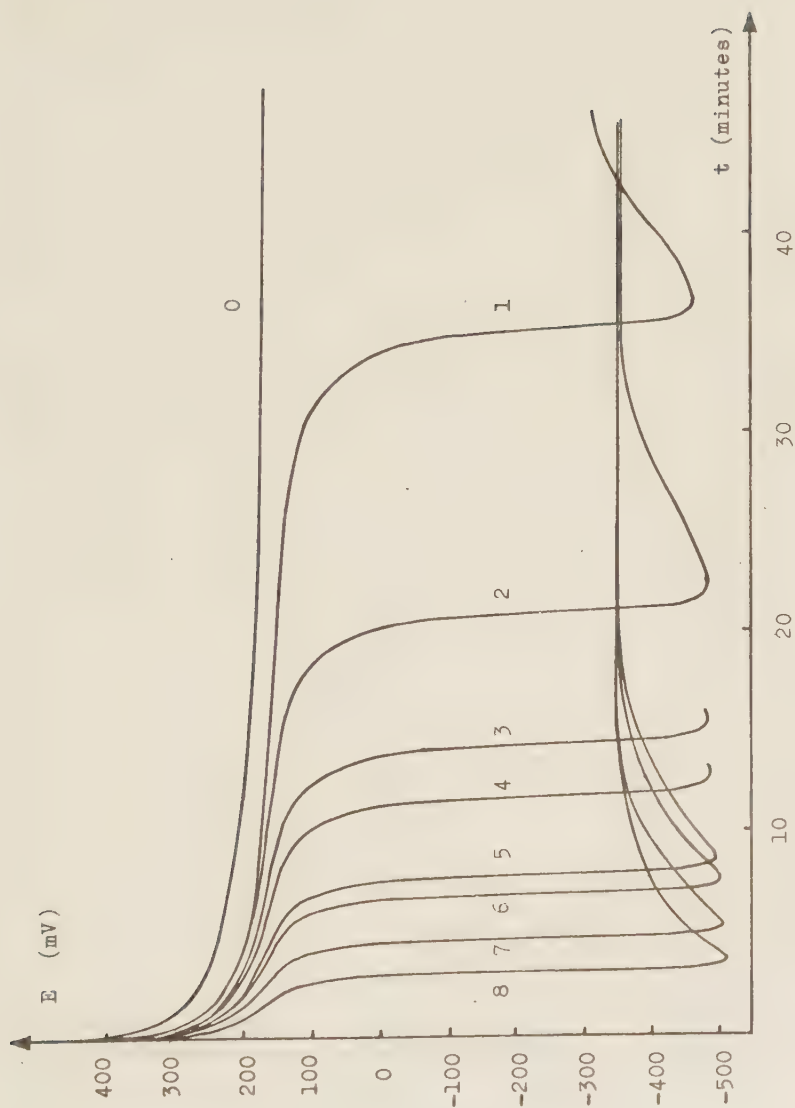


Figure 23

Courbes potentiel/temps, avec des solutions d'éthanol de concentrations variant de 0 à  $34,3 \cdot 10^{-4}$  M. Courbes 0 à 9 :

$|\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}| = 0 - 3,7 - 10,44 - 12,18 - 13,05 - 17,40 - 21,75 - 26,1 - 34,3) \cdot 10^{-4}$  M

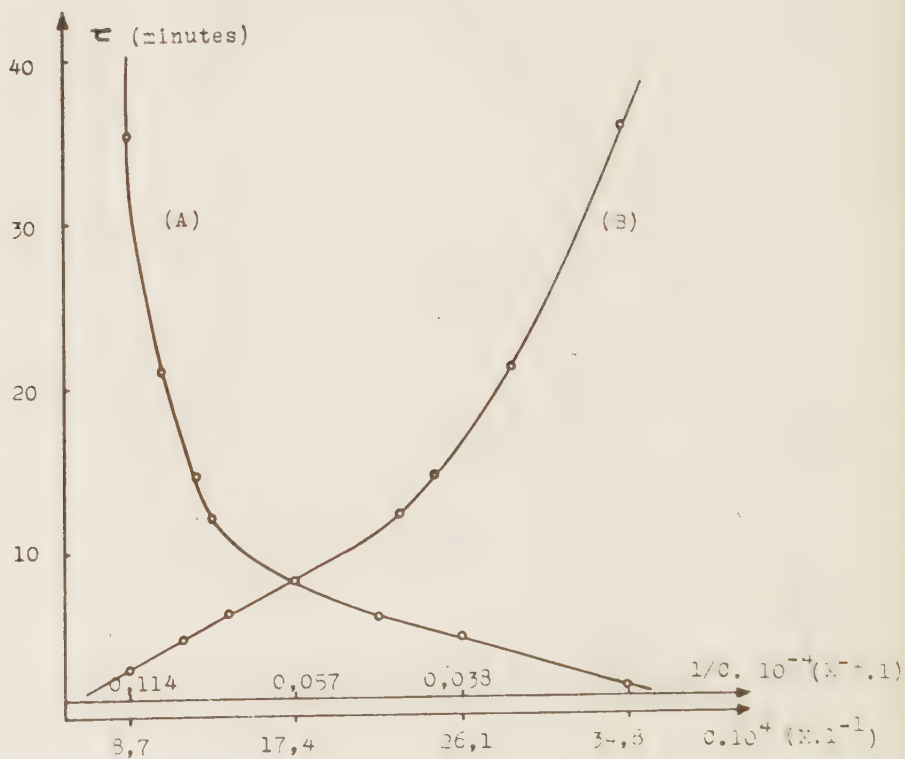


Figure 24

Variation de  $\tau$  avec la concentration d'éthanol  $C$  (A)  
et son inverse  $1/C$  (B).

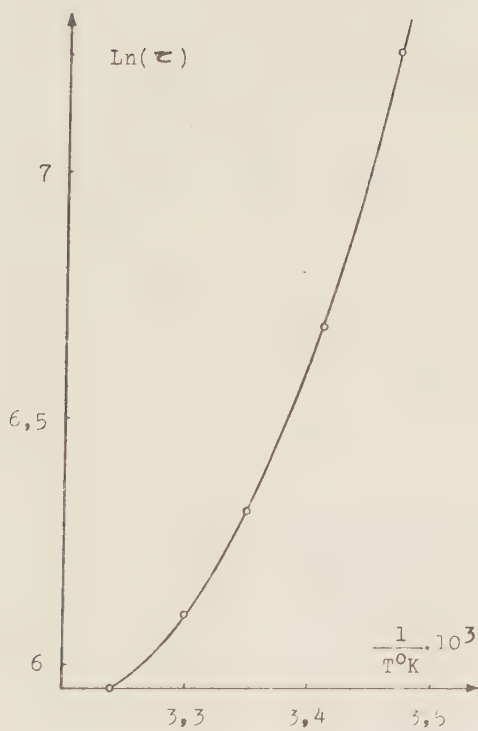


Figure 25

Variation du logarithme de  $\eta$  avec la température

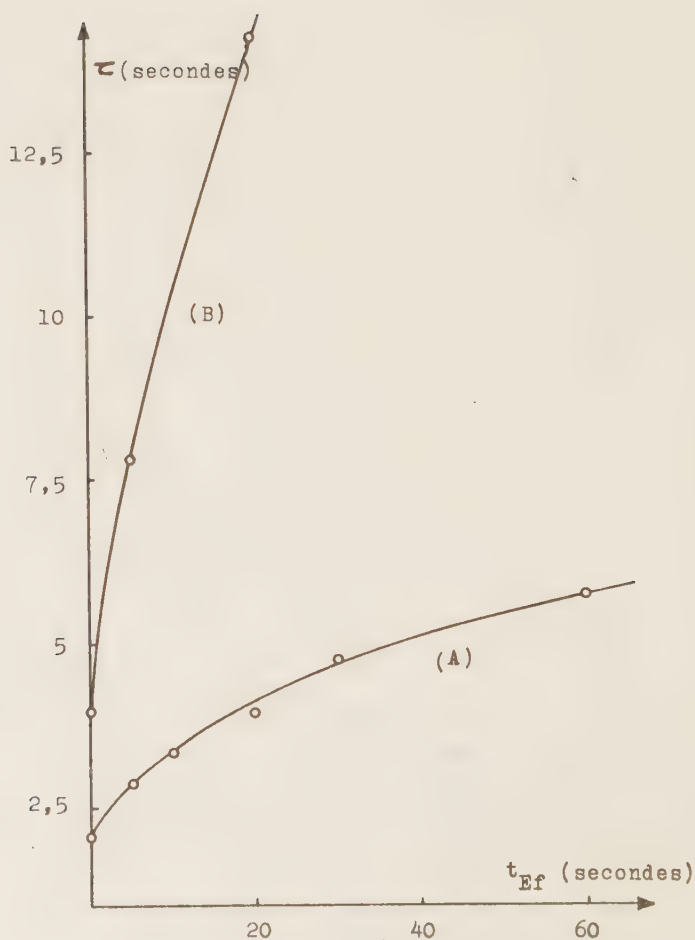


Figure 26

Variation de  $\tau$  avec  $t_{Ef}$ , pour deux solutions d'éthanol de concentration (A) =  $34,8 \cdot 10^{-4} M$  et (B) =  $17,4 \cdot 10^{-4} M$ .

### II-5.2.3. Variation avec $t_{Ef}$

$t_{Ef}$  étant le temps pendant lequel le potentiel est maintenu au sommet de la rampe de potentiel à + 650 mV avant d'ouvrir le circuit. La figure 26 nous donne les variations de  $\tau$  avec  $t_{Ef}$  pour deux concentrations d'éthanol 17,4 et 34,3  $10^{-4}$  M. Nous remarquons que lorsque  $t_{Ef}$  augmente la longueur du palier  $\tau$  augmente considérablement. Nous avons donc introduit ce paramètre dans le cadre de la voltamétrie et examiné son effet sur la hauteur du pic de courant  $I_p$ . Nous obtenons alors la figure 27 : Le courant  $I_p$  obtenu dans les mêmes conditions d'analyses décrites au paragraphe I-3.6. avec une solution d'éthanol 17,4  $10^{-4}$  M est tracé en fonction du temps  $t_{Ef}$

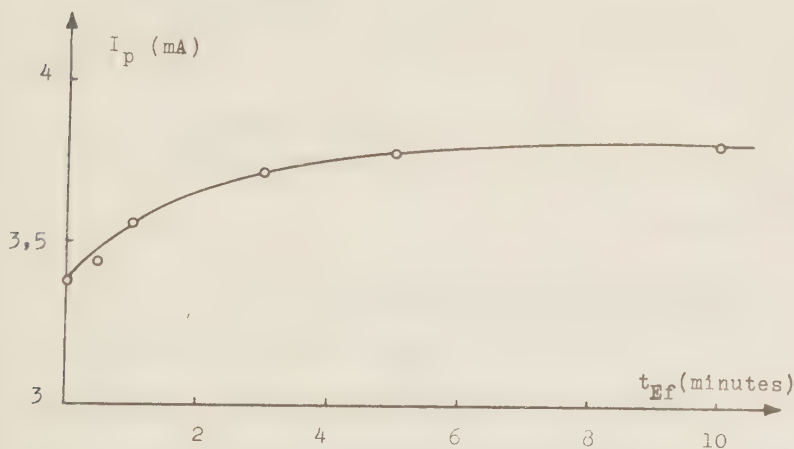


Figure 27

Influence de  $t_{Ef}$ , temps pendant lequel le potentiel est maintenu à +650 mV, sur le courant du pic  $I_p$  obtenu en voltamétrie.

Nous remarquons un accroissement d'environ 10 % du courant  $I_p$  pour un temps  $t = 3$  minutes, par rapport au courant  $I_p$  obtenu avec un temps  $t$  inférieur à 0,5 seconde. Le fait de maintenir l'électrode à un potentiel très positif + 650 mV auquel l'oxygène est adsorbé et le platine oxydé, produit donc un effet d'activation.

### II-5.3. Interprétation des résultats précédents.

De tous les résultats qui précèdent, nous pouvons dégager deux aspects essentiels en faveur du choix des conditions d'analyse (I-3.6.) : l'importance du conditionnement de l'électrode et le choix du potentiel de **prépolarisation**. Les autres résultats (variation du palier  $E_i$  avec la température des solutions, le temps  $t_{E_i}$  et la concentration des solutions d'éthanol) sont décrits et traités empiriquement. Nous n'avons pas voulu donner ici une suite à cet aspect électrochimique.

#### II-5.3.1. Importance du conditionnement.

Comme nous l'avons vu aux paragraphes II-5.1.2 et II-5.2.3. le conditionnement de l'électrode est essentiel pour réaliser les réactions électrochimiques que nous envisageons. Les cycles de potentiel entre - 350 et + 650 mV provoquent une série d'adsorptions suivie de désorptions de l'oxygène. Ce sont ces modifications à la surface du platine qui activent

l'électrode. BREITER et GILMAN (25) ont observé ces phénomènes d'activation en étudiant l'oxydation du méthanol sur des électrodes de platine.

#### II-5.3.2. Choix du potentiel de prépolarisation.

Comme nous l'avons vu au paragraphe II-5.1.1. l'électrode adopte en circuit ouvert, dans des solutions d'éthanol un potentiel voisin de - 350 mV. C'est la valeur que nous avons fixée empiriquement au paragraphe I-3.2. sur la base du courant maximum du pic  $I_p$  obtenu en voltamétrie. Ceci est confirmé par FRUMKIN et PODIOVCHENKO (26) qui ont aussi démontré que ce potentiel d'équilibre en circuit ouvert dépend du pH de la solution mais pas du potentiel imposé avant l'ouverture du circuit.

#### II-5.3.3. Nature du palier $\tau$ . Interprétations.

Avec l'électrolyte seul, le potentiel reste stationnaire autour de la valeur +250 mV, le palier  $\tau$  n'apparaît que pour des solutions d'éthanol ou d'éthanal. Comme  $\tau$  diminue si la concentration d'éthanol et la température augmentent, nous pensons à une réaction chimique entre l'éthanol et l'oxygène adsorbé. Le paramètre  $t_{Ef}$  confirmerait cette hypothèse puisque s'il augmente, donc la quantité d'oxygène adsorbé,  $\tau$  augmente aussi. Le potentiel du palier  $\tau$  est certainement dans nos conditions de travail le potentiel du couple platine

-oxygène adsorbé. Nous avons pu confirmer cette hypothèse de la façon suivante : L'électrode placée dans une solution d'électrolyte, en circuit ouvert prend le potentiel + 230 mV. Nous faisons barbotter de l'azote, le potentiel diminue lentement et se fixe à - 275 mV. Nous pouvons donc admettre que le palier  $\pi$  est maintenu tant qu'il reste de l'oxygène adsorbé sur le platine. Si par un moyen quelconque on enlève cet oxygène (par barbotage de la solution avec de l'azote, par réaction avec un composé organique pouvant s'oxyder ...) le potentiel décroît pour adopter un nouveau potentiel d'équilibre dépendant des différentes espèces en solution. Il faut noter que cette désorption est immédiate par voie électrochimique : si l'on impose le potentiel - 350 mV une fraction de seconde, seule la partie finale de la courbe potentiel-temps (après le palier  $\pi$ ) est obtenue.

Nous pouvons sur les bases du travail effectué par GOTTLIEB (27) sur l'acide formique et les observations qui précèdent proposer le schéma réactionnel suivant :



Cette réaction pouvant se décomposer de la façon suivante :



Nous n'avons pas envisagé d'étudier davantage les mécanismes réactionnels en circuit ouvert qui nous éloignent de nos conditions d'analyses. Nous nous contenterons de ces quelques aspects expérimentaux qui nous permettent cependant une meilleure compréhension des réactions à l'électrode.

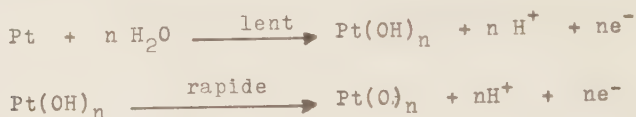
## II-6. PHENOMENES D'ADSORPTION A L'ELECTRODE.

### II-6.1. Conditions de travail

Les cycles de potentiel reproduits entre les valeurs - 350 et + 650 mV , servent comme nous l'avons vu précédemment à conditionner la surface de l'électrode par des oxydations et réductions successives. Nous utilisons au maximum la zone appelée "double layer region" (4) située entre - 350 mV et le début du potentiel d'adsorption de l'oxygène, soit + 250 mV. C'est dans cette zone de potentiel que s'adsorbent les molécules organiques. La prépolarisation est effectuée à - 350 mV donc à un potentiel plus positif que le potentiel de charge zéro ,  $pzc = - 490 \text{ mV}$  (28), nous avons donc une adsorption préférentielle des anions. Nous allons dans les paragraphes suivants, étudier les adsorptions des différentes espèces en solution et tenter de développer un mécanisme de réaction.

## II-6.2. Adsorption de l'oxygène. Oxydation du platine.

Dès + 150 mV, l'oxygène commence à s'adsorber et certains auteurs signalent l'apparition des premiers oxydes de platine dès + 350 mV (4), selon le modèle réactionnel suivant :



D'autres auteurs ne parlent que d'oxygène adsorbé (29) et ont étudié son influence sur l'adsorption des molécules neutres. L'oxygène a tendance à défavoriser l'adsorption des particules en solution dès + 300 mV. L'adsorption de l'oxygène dans la région des potentiels + 550 mV déplace totalement les molécules organiques de la surface du platine, ce qui correspond dans notre cas au sommet de la rampe de potentiel effectuée en voltamétrie. Ces mêmes auteurs ajoutent que la réduction électrochimique et la désorption de l'oxygène est très rapide aux potentiels inférieurs à - 50 mV et que la surface de l'électrode devient momentanément libre de toutes particules. Nous avons pu vérifier par les méthodes chronopotentiométriques qu'il n'y a plus d'oxygène adsorbé lors du retour du potentiel à - 350 mV ( cf. II-3.1.). C'est cette dernière propriété qui nous assure la reproductibilité de nos mesures et l'activation de la surface de l'électrode.

### II-6.3. Adsorption de l'hydrogène.

Le potentiel de prépolarisation choisi - 350 mV, est juste le potentiel où le courant dû à la désorption de l'hydrogène est redescendu et se stabilise jusqu'au potentiel + 100 mV (c'est la "double layer region"). Nous avons pu cependant montrer, en utilisant les techniques chronopotentiométriques, qu'il reste à ce potentiel de l'hydrogène adsorbé. Cette dernière propriété nous permettra d'expliquer l'effet réducteur de l'électrode (chapitre II-7.).

### II-6.4. Adsorption des sulfates.

Nous avons déterminé et choisi au paragraphe I-3.1. le pH et l'électrolyte qui conviennent le mieux à notre analyse :

- concentration en sulfate total = 0,5 M
- pH = 1,90

Si l'on se rapporte à la figure 2 donnant la concentration des différentes espèces en solution en fonction du pH, nous voyons que dans ces conditions, les concentrations en sulfates acides et sulfates neutres sont identiques ( $\text{pH} = \text{pK}_2$ )

$$|\text{HSO}_4^-| = |\text{SO}_4^{--}| = 10^{-0,6} = 0,25 \text{ M}$$

Les sulfates peuvent donc s'adsorber puisque nous travaillons à des potentiels plus positifs que le potentiel de charge zéro ( $\text{pzc} = - 490 \text{ mV}$ ).

Si nous reprenons les résultats de I. LABKOVSKAYA (30) nous voyons qu'au potentiel - 350 mV le taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du platine par  $\text{HSO}_4^-$  est de 0,1.  $\theta$  passe par un

maximum 0,2 au potentiel + 50 mV et décroît rapidement avec le potentiel. Des résultats semblables ont été publiés par V. L. KAZARIVOV (28) pour les sulfates neutres. Nous pouvons avancer que les sulfates  $\text{SO}_4^{--}$  sont certainement plus fortement adsorbés que les sulfates acides  $\text{HSO}_4^-$  pour des raisons de polarité. Le choix de notre électrolyte quant à ces deux espèces de sulfates est un compromis :

Nous avons choisi des conditions où il y a un maximum d'ions sulfates  $\text{HSO}_4^-$ , compte tenu du domaine de pH et de la concentration totale en sulfate ( cf. I-3.1. et figure 3 ).

Nous avons en effet avantage à avoir le maximum de sulfates acides, moins adsorbés sur le platine et pouvant donc s'échanger plus facilement avec des molécules d'éthanol.

#### II-6.5. Adsorption de l'éthanol et de l'éthanal.

Nous avons comparé les courants du pic  $I_p$  obtenus pour des solutions d'éthanol et d'éthanal de même concentration  $C = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et utilisé la même méthode que pour la recherche du potentiel de prépolarisation optimum (cf. I-3.2.). Les courants obtenus  $I_p$ , exprimés en mA, obtenus pour différents potentiels de prépolarisation V (mV) sont rassemblés dans le tableau donné à la page suivante :

| V (mV)                 | - 350 | - 250 | -200 | - 150           |
|------------------------|-------|-------|------|-----------------|
| $I_p$ (mA)<br>/éthanol | 2,45  | 2     | 0,75 | pic plus défini |
| $I_p$ (mA)<br>/éthanal | 2,45  | 1,32  | 0    | pic plus défini |

Nous constatons bien que le potentiel choisi - 350 mV nous donne le pic de courant  $I_p$  maximum et que l'adsorption mise en évidence par  $I_p$  diminue si le potentiel augmente, c'est-à-dire si la concentration en sulfate adsorbé augmente sur le platine. Nous pouvons donc très bien admettre que les sulfates, avec leurs charges négatives s'adsorbent mieux que les molécules neutres (dans notre cas l'éthanol et l'éthanal). Nous pouvons aussi remarquer que le pic  $I_p$  n'existe plus au potentiel - 150 mV, région proche du maximum d'adsorption des sulfates. C'est cette compétitivité d'adsorption qui nous a amené à choisir un potentiel où les molécules d'éthanol peuvent s'adsorber sur le platine, celui-ci avant plus de sites disponibles puisque les sulfates y sont moins adsorbés.

## II-7. MECANISME REACTIONNEL PROPOSE.

Sur les bases de tous les résultats et observations rapportés au chapitre II-6. , nous pouvons envisager le mécanisme suivant :

- L'électrode est portée au potentiel + 650 mV par le balayage de potentiel initial effectué avant l'étape de prépolarisation : comme nous l'avons vu , l'oxygène s'adsorbe, les premiers oxydes se forment et vont désorber toutes les autres particules.
- Le potentiel est alors fixé à - 350 mV : l'oxygène est désorbé et les oxydes de platine réduits instantanément, laissant libre la surface de l'électrode. Les autres particules peuvent alors s'adsorber : l'hydrogène (provenant de la réduction du proton), les sulfates  $\text{HSO}_4^-$  ,  $\text{SO}_4^{--}$  et les molécules organiques qui nous intéresse, l'éthanol et l'éthanal.

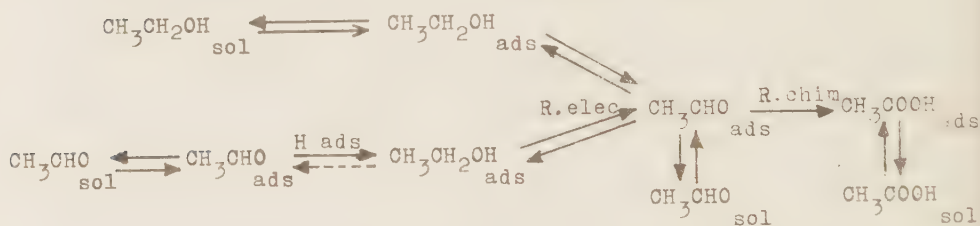
Comme nous l'avons remarqué au paragraphe II-3.1., pour des solutions d'éthanol et d'éthanal de même concentration , les courants lors de la prépolarisation sont toujours inférieurs pour l'éthanal , mais nous obtenons cependant le même pic de courant lors de la voltamétrie. Ces courants de prépolarisation sont de nature essentiellement faradiques : nous l'avons vérifié en utilisant les techniques de polarographie à tension sinusoïdale surimposée, comme au chapitre II-1. Cependant, nous ne pouvons pas envisager une oxydation de l'éthanol ou de l'éthanal puisque cette étape réactionnelle peut se faire en

circuit ouvert et il faut donc admettre que l'éthanol ou l'éthanal s'adsorbent seulement durant cette étape puisque le courant du pic  $I_p$  croît avec le temps de prépolarisation. Comment expliquer l'aspect des courants de prépolarisation ? Nous pouvons imaginer que l'éthanol va s'échanger à la surface du platine avec l'hydrogène, qui lui va s'oxyder après s'être désorbé. (en effet, l'hydrogène adsorbé a un potentiel  $E_0$  plus positif que l'hydrogène "libre"). Ce courant d'oxydation passe par un maximum dans les premières secondes, diminue régulièrement, puis se stabilise autour d'une valeur proche du zéro électrique. Cependant, nous savons que l'éthanol continue à s'adsorber puisque le courant du pic  $I_p$  n'a pas encore atteint son maximum : nous pensons alors que tout l'hydrogène a été désorbé et que les échanges à la surface du platine se produisent entre l'éthanol et les sulfates acides  $HSO_4^-$  moins fortement adsorbés que les sulfates neutres  $SO_4^{2-}$ . Comment expliquer la différence entre les courants de prépolarisation de l'éthanol et de l'éthanal ? Nous avançons ici l'hypothèse que l'éthanal s'adsorbe de façon identique à l'éthanol, mais va se réduire. Nous avons pour cela les arguments suivants :

- Si nous reprenons les résultats de la figure 20, traitant des produits d'oxydation de l'éthanol, nous voyons que la courbe décrivant l'apparition de l'éthanal présente un maximum au potentiel + 100 mV. Le potentiel de prépolarisation - 350 mV est donc bien inférieur au potentiel d'oxydation de

l'éthanol en éthanal. Si cette réaction est réversible, la réduction est donc possible au potentiel - 350 mV.

- La présence d'hydrogène sur l'électrode lui confère un caractère réducteur. Une partie de l'hydrogène adsorbé sur l'électrode va être utilisé pour réduire l'éthanal en éthanol, le reste étant désorbé et oxydé selon le modèle décrit précédemment; cela expliquerait que les courants de prépolarisation sont inférieurs dans des solutions d'éthanal. Nous pouvons proposer alors les réactions suivantes :



- les réactions durant la prépolarisation sont essentiellement des réactions d'adsorption.

- La réaction de passage éthanol-éthanal, mise en évidence par le pic de courant obtenu en voltamétrie est une étape électrochimique. Les valeurs de  $\alpha n$  associées au pic de courant  $I_p$  (II-3.2.) sont identiques pour l'éthanol et l'éthanal, ce qui démontre la similitude des réactions.

- Cette réaction est suivie de la réaction chimique d'oxydation de l'éthanal en acide acétique, par les oxydes de platine qui sont produits lors du balayage, dès le potentiel + 150 mV. Cet enchainement (réaction électrochimique réversible - réaction chimique) assure à la réaction globale son caractère irréver-

sible. Ce schéma réactionnel est en accord avec les résultats obtenus au paragraphe II-3.2.1. donnant la variation en voltamétrie du potentiel du pic avec la vitesse de balayage  $v$  : nous avons alors conclu que la réaction électrochimique est lente et irréversible ou qu'à la réaction est associée une réaction chimique; en accord aussi avec les résultats du chapitre II-2. décrivant les produits d'oxydation : l'allure des courbes de la figure 20 nous a suggéré un mécanisme réactionnel du type



### CONCLUSION GÉNÉRALE

L'oxydation de l'éthanol sur le noir de platine fait donc intervenir plusieurs processus physiques et chimiques liés entre eux de façon complexe. Nous avons étudié l'influence des principaux paramètres physiques et chimiques sur l'oxydation de l'éthanol à l'électrode. Ceci nous a permis de dégager les aspects les plus importants du mécanisme réactionnel et donner une interprétation aux résultats et courbes obtenus. Il faudrait certainement utiliser d'autres techniques pour donner une explication plus profonde à ces réactions. Celles-ci peuvent néanmoins être contrôlées, puisque leur application au dosage de l'éthanol nous a conduit à une méthode d'analyse très intéressante. Nous envisageons d'ailleurs de la développer dans le cas de la détermination de l'éthanol dans le sang, pour remplacer ou compléter les méthodes de routine utilisées actuellement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. B. DAMASKIN, O. PETRII et V. BATRAKOV  
Adsorption of organic compounds on electrodes  
Plenum Press. New-York. London 1971
2. H.G. OSWIN et K.F. BLURTON, U.S. Patent 3,776,832 (1973)
3. Deutsches Patent No 2244045 , 8.9.1972
4. R.A. RIGHTMIRE et coll. J. Electrochem. Soc. 111, 242, (1964)
5. B.I. PODLOVCHENKO et coll. Elektrokhimiya 9, 11, (1973)
6. A.R. BLAKE et coll. J. Electrochem. Soc. 120 , 4 , (1973)
7. C. LIANG et T.C. FRANKIN Electrochimica Acta 9 , 517, (1964)
8. H. W. BAY et coll. Nature, 240 , 5, , (1972)
9. W. MARSCHALL et coll. Quart. J. Studies Alc. 12, 46 (1951)
10. D. MONNIER et W. HAERDI Chimie Analytique : Analyse qualitative minérale et éléments de radiochimie. Ed. Georg 1968 GE
11. E. GILEADI et coll. Electrochimica Acta 13 , 1915 (1968)
12. S. GILMAN et M. BREITER J. Electrochem. Soc. 109, 1009, (1962)
13. A. WEISSBERGER, B. ROSSITER, "Techniques of Chemistry"  
vol 1. Physical methods of chemistry, Part IIA : Electrochemical methods. Wiley Interscience, New York 1971
14. S. TRASATTI Electrochimica Metallorum 2 , (1) (1967)
15. S. TRASATTI Electrochimica Metallorum , 1, (3) (1966)
16. H.W. BAY et coll. Anal. Chem. 46 , 12 (1974)
17. H.W. BAY et coll. International Laboratory 37 , sept. (1972)
18. M. MEYER : Oxydation par catalyse hétérogène de traces d'éthanol en phase gazeuse à température ambiante.  
Thèse No 1568-1 Genève. (1974)

19. Industry and Forensic Sciences , june 1969, Belfast.
20. R. HARGER et coll. 5<sup>th</sup> International Conference on alcohol and Traffic Safety, Freiburg 1969, II 73 - II 78
21. P. NOORDZIJ, Psychol. drs. Measuring Devices and Methods for Determining Blood Alcohol Concentration, 1969  
Institute for Road Safety Research SWOV
22. Mac LEOD J. Biol. Chem. 181 , 323 (1949)
23. R. ADAMS Electrochemistry at solid electrodes 1969  
Marcel Dekker , Inc. , New-York
24. NICOLSON Anal. Chem. 36 , 706 (1964)
25. BREITER M. et GILMAN S. J. Electrochem. Soc. 109 , 622 (1962)
26. Modern aspects of electrochemistry No 4 . Plenum Press (1966)
27. GOTTLIEB J. Electrochem. Soc. 111 , 465 (1964)
28. KAZARINOV V.E. Doklady Akademii Nauk SSSR 157 , No 5, (1964)
29. KHAZOVA O. et coll. Elelektrokhimiya 1 , No 4, 439 (1965)
30. LABKOVSKAYA I.I. et coll. Elektrokhimiya 2 , No 5, 530 (1969)







